Dreiring-Heterocyclen des Bors

Derivate des Borirens, Diazaboririns und Azadiboririns

Franz Josef Dirschl

Diss
München
1969

Dreiring-Heterocyclen des Bors

Derivate des Borirens, Diazaboririns und Azadiboririns

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Franz Josef Dirschl
aus München

27. August 1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 17. September 1984

Ein Dankeschön
Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1981 bis Juli 1984 im Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität in München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein großes Interesse am Fortschritt und seine stets großzügige persönliche Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Einleitung	1
B) Beschreibung der Ergebnisse	3
1. Untersuchungen zur Anlagerung von BBr_3 an 3-Hexin - Darstellung eines Borirens	4
1.1 Einleitung und Aufgabenstellung	4
1.2 4-Brom-3-boryl-hex-3-ene	
1.2.1 Synthese	8
1.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	14
1.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen	25
1.2.4 Massenspektroskopische Untersuchungen	27
1.3 Darstellung des 2,3-Diethyl-1-diphenyl-aminoborirens	30
1.3.1 Synthese	30
1.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	32
1.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen	37
1.3.4 Massenspektroskopische Untersuchungen	38

Seite

2. Darstellung von Diazaboririn-Derivaten 39

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung 39

2.2 Sperrige Hydrazinohalogenborane 42

2.2.1 Synthese 42

2.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 44

2.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen 52

2.2.4 Massenspektroskopische Untersuchungen 55

2.3 Darstellung von 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidino-bis(isopropylamino)boran 59

2.3.1 Synthese 59

2.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 59

2.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung 61

2.3.4 Massenspektroskopische Untersuchung 61

2.4 Der Ringschluß zum Diazaboririn 63

2.4.1 Synthese von 1,2-Di^{i}propyl-3-tmp-1,2-diazo-3-boririn und 1,2-Di^{t}butyl-3-tmp-1,2-diaza-3-boririn 63

2.4.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 64

Seite

2.4.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen 75

2.4.4 Massenspektroskopische Untersuchungen 78

2.5 Weitere Versuche zur Darstellung von Diazaboririne 80

2.5.1 Darstellungsversuch von 2,2,6,6-tetramethylpiperidino-N,N'-diphenylhydrazinohalogenborane 80

2.5.2 Darstellungsversuch von 2,2,6,6-tetramethylpiperidino-N,N'-dimethylhydrazinochlorboran 81

2.6 Versuch zur Darstellung eines Diazaboririns durch Oxidation eines Diaminoborans 84

3. Der BBN-Dreiring - Darstellung eines Azadiborins 85

3.1 Einleitung und allgemeine Darstellungsmethoden 85

3.2 Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinohalogenboryl)-^{t}buthylamin 87

3.2.1 Darstellung 87

3.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 88

3.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen 93

3.2.4 Massenspektroskopische Untersuchungen 94

Seite

3.3 Darstellung von 1-^{t}Butyl-2,3-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1-aza-2,3-diboririn 95

3.3.1 Reduktion von Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)-^{t}butylamin mit K/Na-Legierung 95

3.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 96

3.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen 102

3.3.4 Massenspektroskopische Untersuchungen 103

4. Synthese und spektroskopische Eigenschaften einiger Diboran(4)-Verbindungen 105

4.1 Synthese von Bis(dimethylamino)diaryldiboran (4) 105

4.1.1 Darstellung 105

4.1.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 106

4.1.3 Infrarotspektren 110

4.2 Synthese von Bis(dimethylamino)-1-chlor-2-^{t}butyltrimethylsilylaminodiboran (4) 111

4.2.1 Darstellung 111

4.2.2 Kernresonsnzspektroskopische Untersuchungen 111

4.2.3 Infrarotspektrum 113

	Seite
C) Experimenteller Teil	114
Allgemeines	115
Zu Kapitel 1	118
Zu Kapitel 2	131
Zu Kapitel 3	148
Zu Kapitel 4	152
D) Zusammenfassung	155
Literatur	159
Dank	166
Lebenslauf	167

Verwendete Abkürzungen

Me = Methyl

Et = Ethyl

^{i}Pr = iso-Propyl

^{t}Bu = tert.-Butyl

tmp = 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin

Ph = Phenyl

Mes = Mesityl

HV = Hochvakuum (Quecksilberdiffusion 10^{-4} Torr)

ÖV = Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr)

IR = Infrarot-Spektrum

MS = Massenspektrum

d = Tag

h = Stunden

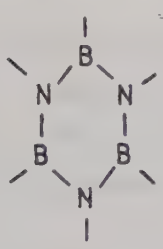
min = Minuten

Die in den Massenspektren angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotope ^{11}B, ^{35}Cl, ^{79}Br: Die Intensitäten sind isotopenbereinigt.

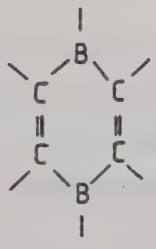
A) Einleitung

Von den Heterocyclen der Chemie des Bors sind vornehmlich Fünf- und Sechs-Ringe bekannt. Allen voran die Derivate des Borazins [1], A, die ein 6π-Elektronensystem besitzen.

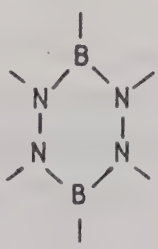
Aber auch Ringe mit 4π- und 8π-Elektronensystemen wurden dargestellt. So etwa die Abkömmlinge des 1,4-Diboracyclohexadiens [2], B, oder aber Derivate des 1,2,4,5,3,6-Tetraazadiborin [3], C. Synthetisiert wurde ferner ein 1,4,2,3,5,6-Diazatetraborin [4], D.



A



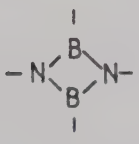
B



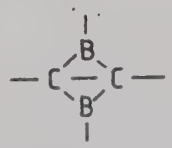
C

D

Seit längerem sind viergliedrige BN-Heterocyclen E [5] bekannt, die als Dimere des Iminoborans anzusehen sind.



E



F

G

Vor kurzem wurde von der Synthese eines carbocyclischen Vertreters der viergliedrigen Cycloborane F [6] berichtet. In voneinander unabhängigen Arbeiten [7,8] gelang es, verschiedenartig substituierte Borirene G darzustellen.

Verwendete Abkürzungen

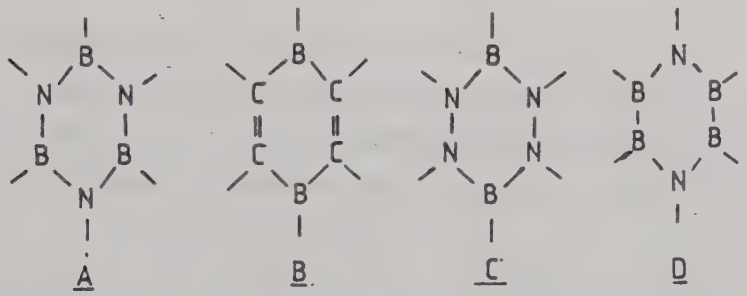
Me = Methyl
Et = Ethyl
^{i}Pr = iso-Propyl
^{t}Bu = tert.-Butyl
tmp = 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin
Ph = Phenyl
Mes = Mesityl
HV = Hochvakuum (Quecksilberdiffusion 10^{-4} Torr)
ÖV = Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr)
IR = Infrarot-Spektrum
MS = Massenspektrum
d = Tag
h = Stunden
min = Minuten

Die in den Massenspektren angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotope ^{11}B, ^{35}Cl, ^{79}Br: Die Intensitäten sind isotopenbereinigt.

A) Einleitung

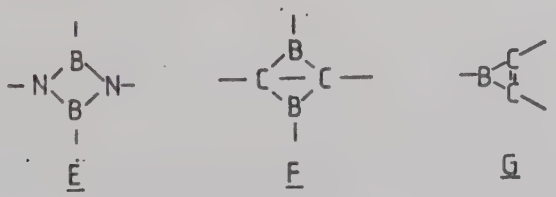
Von den Heterocyclen der Chemie des Bors sind vornehmlich Fünf- und Sechs-Ringe bekannt. Allen voran die Derivate des Borazins [1], A, die ein 6π-Elektronensystem besitzen.

Aber auch Ringe mit 4π- und 8π-Elektronensystemen wurden dargestellt. So etwa die Abkömmlinge des 1,4-Diboracyclohexadiens [2], B, oder aber Derivate des 1,2,4,5,3,6-Tetraazadiborin [3], C. Synthetisiert wurde ferner ein 1,4,2,3,5,6-Diazatetraborin [4], D.



A B C D

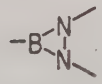
Seit längerem sind viergliedrige BN-Heterocyclen E [5] bekannt, die als Dimere des Iminoborans anzusehen sind.



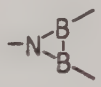
E F G

Vor kurzem wurde von der Synthese eines carbocyclischen Vertreters der viergliedrigen Cycloborane F [6] berichtet. In voneinander unabhängigen Arbeiten [7,8] gelang es, verschiedenartig substituierte Borirene G darzustellen.

Dreiringe mit den Ringgliedern Bor und Stickstoff waren bislang noch unbekannt. Denkbar sind die Typen H und I.



H



I

H ist ein 4π-, I ein 2π-Elektronensystem. Nach der Hückelregel ist I als eine Verbindung mit aromatischem Charakter anzusehen.

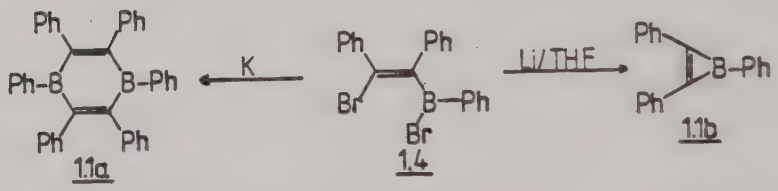
Für die Bildung und Stabilisierung der Moleküle des Typs H und I sollten in erster Linie sterische Aspekte von Bedeutung sein.

B) Beschreibung der Ergebnisse

1. Untersuchungen zur Anlagerung von BBr_3 an 3-Hexin Darstellung eines Boracyclopropens = Boriren.

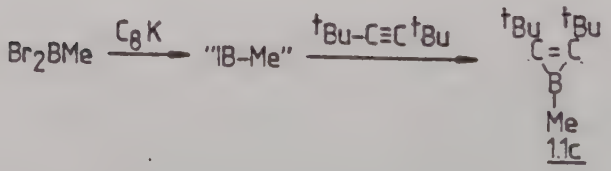
1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit längerer Zeit versuchten verschiedene Arbeitsgruppen[9)10)] 1,4-Diboracyclohexadiene (2,5) bzw. Borirene darzustellen; erstere sollten keinen, letztere aromatischen Charakter besitzen. Zu ihrer Darstellung wurden verschiedene Wege eingeschlagen. So wurde versucht, das Boriren 1.1b bzw. das 1,4-Diboracyclohexadien 1.1a durch Enthalogenierung von Boralkenylhalogeniden gemäß (1.1) darzustellen.



1.1a 1.4 1.1b (1.1)

Ferner wurde berichtet, daß das Boriren 1.1c durch Boren-Einschiebung in Di-^{t}Butylacetylen nach (1.2) entstanden sein soll[3)].

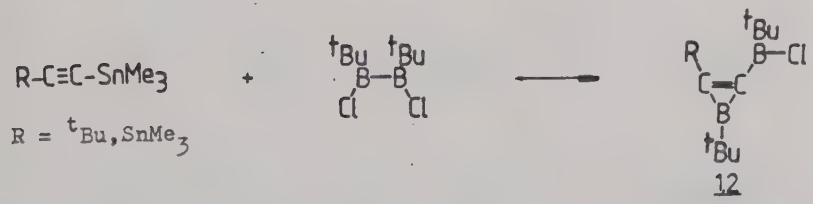


1.1c (1.2)

Da die Sicherung der vorgeschlagenen Strukturen recht unvollständig blieb, sind die berichteten Ergebnisse mit Vorbehalt zu betrachten. Jüngst gelang es jedoch zwei Arbeitsgruppen, gut charakteristische

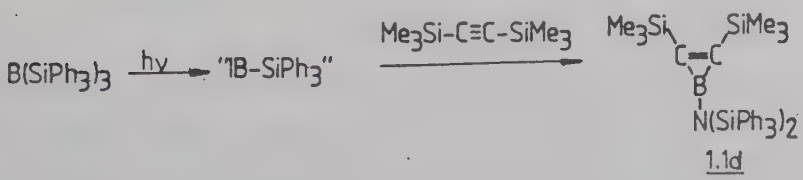
Derivate des Borirens zu synthetisieren. So erhielten A.Meller und C.Habben[8] das Derivat 1.3' durch Entschwefelung eines Dithiaborolens mit Natrium nach (1.3). A.Berndt und C.Pues [7] gelang die Synthese von 1.2 über die Diboran(4)-Verbindung 1.2a. Diese Reaktionen zeigen, daß für Borirene eine beachtliche Bildungstendenz besteht.

(1.3)



(1.4)

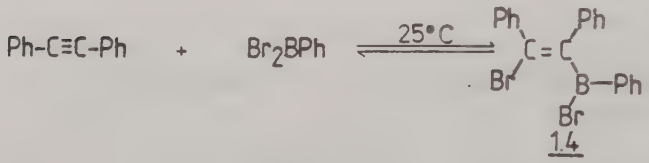
Schließlich wurde vor kurzem berichtet, daß die photochemische Zersetzung von $B(SiPh_3)_3$ das Boren liefert, das von Bis-(trimethylsilyl)-acetylen zum Borirenderivat 1.1d nach (1.5) abgefangen werden kann[12].



(1.5)

Aufgabenstellung:

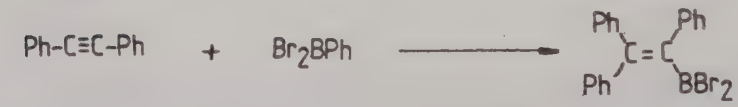
Erste Versuche gingen von Phenyldibromboran aus, das an Diphenylacetylen (Tolan) addiert werden sollte, um eine geeignete Vorstufe zur Enthalogenierung nach (1.1) zu erhalten[9].



(1.6)

1.4

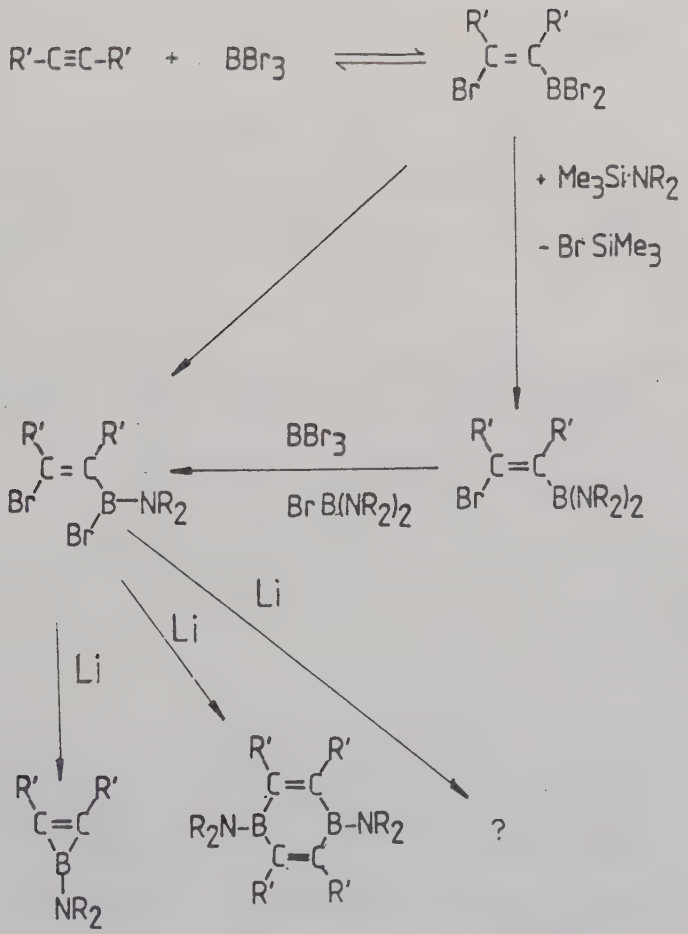
Man stellte jedoch fest, daß sich bei 25°C ein Gleichgewicht nach (1.6) einstellt . Dabei erlaubt die Reversibilität von (1.6), daß die konkurrierende Phenyloborierung (1.7) als die zwar langsamere, aber irreversible Nebenreaktion an Bedeutung gewinnt[10].



(1.7)

Um dieser Schwierigkeit aus dem Weg zu gehen, war es geboten, das System nach der Haloborierung zu stabilisieren um die Alkin-Abspaltung zu verlangsamen. Ausserdem mußte das Entstehen eines Nebenproduktes wie 1.5 verhindert werden.

Schema 1.1 zeigt einen Weg, der geeignet schien, die Probleme zu lösen. Die Stickstoffunktion am Bor erniedrigt dessen Acidität enorm. Eine Rückreaktion zu Alkin und Aminoboran ist unter Lichteinflu3 oder durch Zufuhr von thermischer Energie jedoch nicht auszuschließen.



Schema 1.1

1.2 4-Brom-3-borylhex-3-ene

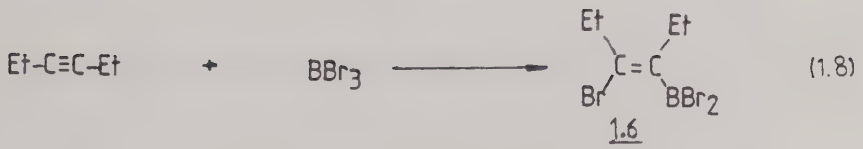
1.2.1 Synthese

Zur Darstellung der Vorstufen nach Schema 1.1 wurde auf die Haloborierung von Alkinen[13)14)] zurückgegriffen. Für das Produkt der Tribromboran-Addition an Diphenylacetylen nimmt man die Bildung des E-Isomeren an[13)]. Im allgemeinen sieht man das Produkt der cis-Haloborierung als das mit der höheren Bildungsgeschwindigkeit an. Im Falle terminalen Alkine wurde jedoch fast immer auch trans-Addition beobachtet[14)15)]. Für die Reaktion von Tribromboran mit Acetylen wird die Bildung des Z-2-Bromvinyldibromborans angenommen[9)].

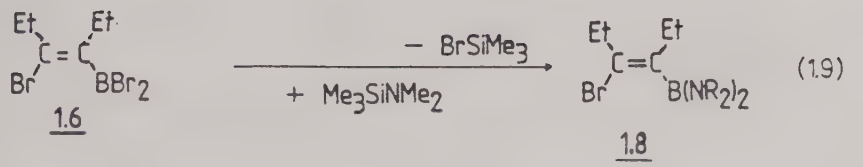
In der vorliegenden Arbeit setzte man 3-Hexin mit der äquimolaren Menge Tribromboran in Pentan bei tiefer Temperatur nach (1.8) um. Aus dem ^{11}B-NMR-Spektrum war zu entnehmen, daß sich quantitativ 1.6 gebildet hatte.

Die thermische Instabilität von Dibromborylalkenyle des Typs 1.5 ist bekannt[14)]. In dieser Arbeit verzichtete man daher von Anfang an auf die Isolierung der ersten Stufe 1.6 und erniedrigte die Acidität des Bors durch die Einführung von einem oder zwei Stickstoffliganden.

Nach kurzem Erwärmen auf Raumtemperatur gab man bei -78°C Trimethylsilyldimethylamin im Überschuß nach (1.9) zu, um die Bromliganden gegen Dimethylaminogruppen zu substituieren. Dadurch sollte sich die thermische Stabilität der Alkenylboranverbindung erhöhen; das Produkt 1.8 ließ sich in guten Ausbeuten destillativ abtrennen.



(1.8)



(1.9)

Es ist bekannt, daß die Haloborierung von Alkinen von den Resten am Alkin, dessen sterischen und nukleophilen Eigenschaften und von der Acidität der Bor-Halogen-Komponente abhängt[9) 13) 14)].

Verwendet man anstelle von Tribromboran zur Addition an 3-Hexin das weniger acide Methyldibromboran, so wird dieses bei Raumtemperatur noch vollständig addiert, während eine Anlagerung an 1,2-Diphenylacetylen und Bis(trimethylsilyl)acetylen (auch nach 3 d bei 60°C) unterbleibt.

Mit Tribromboran reagiert 1,2-Diphenylacetylen in Lösung nur unvollständig. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und dem Addukt ein.

(1.10)

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1.10) in Toluol beträgt bei Raumtemperatur etwa K_f = 10+2 l/mol (Versuch 1.9).

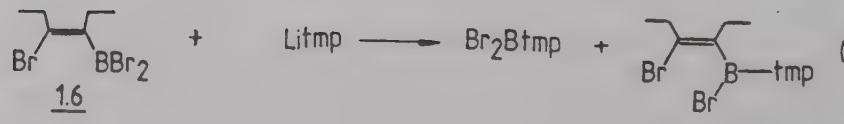
Bei 3-Hexin liegt das Gleichgewicht (1.8) hingegen ganz auf der rechten Seite, d.h. es ist ^{11}B-NMR-spektroskopisch kein BBr_3 mehr nachweisbar. Unter bestimmten Bedingungen kann aber das in sehr geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegende BBr_3 diesem entzogen werden.

So ist etwa eine Reaktion nach (1.11) bekannt[13)16)].

(1.11)

Folglich ist bei der Einwirkung von Nukleophilen auf 1.6 nicht nur mit einer Substitution, sondern, aufgrund ihrer Base-Eigenschaften, auch mit einer Debromoborierung zu rechnen. Bei den Reaktionen (1.12) und (1.13) konnte man ^{11}B-NMR-spektroskopisch vor allem die Folgeprodukte der Debromoborierung nachweisen.

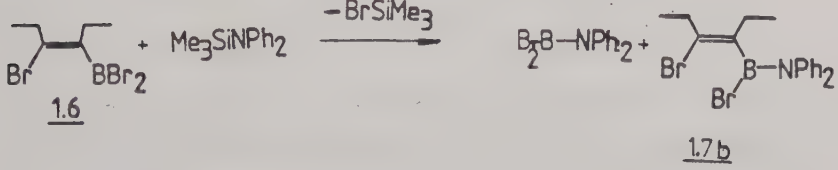
(1.1



(1.13

Nur bei -78°C liefert die Umsetzung nach (1.13) das Substitutionsprodukt, das sich aber weder destillativ noch durch Umkristallisation reinigen ließ.

Auch die Reaktion von 1.6 mit Trimethylsilyldiphenylamin nach (1.14) verlief erfolglos.



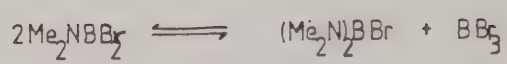
1.6 1.7b (1.14)

Das Substitutionsprodukt 1.7b lag in Lösung nur zu etwa 20% vor. Hauptprodukt ist gemäß ^{11}B-NMR-Spektrum Diphenylaminodibromboran. Die zu (1.14) analoge Reaktion mit Trimethylsilyldimethylamin liefert jedoch ohne Schwierigkeiten Et(Br)C=C(Et)B(Br)NMe$_2$. Offenbar ist aus sterischen Gründen hier die Substitution schneller als die Debromoborierung.

Damit wird die Konkurrenz zwischen der Reaktion des Nukleophils mit dem in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegendem BBr_3 und 1.6 deutlich. Sperrige Stickstoffbasen reagieren mit dem freien Tribromboran schneller, während weniger sterisch anspruchsvolle sich bevorzugt mit dem im Überschuß vorliegenden 1.6 umsetzen.

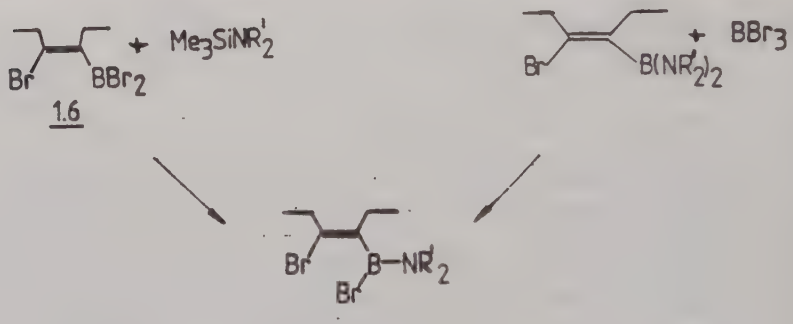
Bringt man Me$_2$N-BBr$_2$ direkt mit 3-Hexin nach (1.15) zur Reaktion (NMR-Versuch), so kann man nach 12 h etwas 1.7a (ca. 20% bezogen auf eingesetztes Me$_2$N-BBr$_2$) im ^{13}C-NMR-Spektrum nachweisen. Da sich nach (1.16) jedoch BBr_3 im Gleichgewicht mit Me$_2$N-BBr$_2$ bilden kann, darf eine Addition nach (1.8) mit anschließendem Br/NMe$_2$-Austausch nicht ausgeschlossen werden.

(1.15)



(1.16)

Eine für die Borirensynthese geeignete Zwischenstufe 1.7 sollte sich nach den in (1.17) und (1.18) aufgeführten Methoden darstellen lassen.

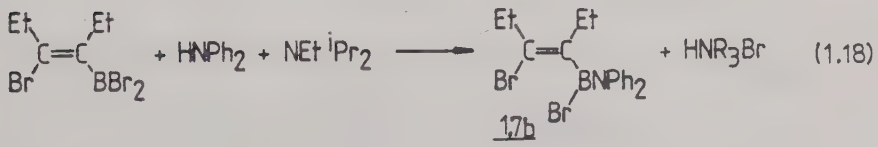


(1.17)

Mit R = Ethyl und R' = Methyl und A = Me_3Si- führen beide Wege in (1.7) zum Erfolg. Zur Darstellung der Verbindung mit R' = Phenyl erweist sich der Umsatz mit Diphenylamin und Diisopropylethylamin als Hilfsbase als opportun.

Aber auch nach erfolgreicher Substitution traten bei der Isolierung und Reinigung Schwierigkeiten auf. Während die Produkte 1.7a und 1.8 durch Destillation isoliert werden konnten, war bei der Darstellung von 1.7b entstehendes Diphenylammoniumbromid durch Umkristallisieren

nicht vollständig abzutrennen. Im Falle von 1.7c verhinderte die im Gleichgewicht (1.10) vorhandene Konzntration von BBr_3 die Substitution. Die Reaktionslösung enthielt daher immer Tolan und Bis(dimethylamino)bromboran. Sublimationsversuche erbrachten keine Abtrennung von 1.7c; bei 120°C/10^{-2} Torr trat Zersetzung ein.



1.7b (1.18)

1.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Da die Anzahl der verschiedenen ^{11}B-Kerne in einer Verbindung wesentlich niedriger ist als die der ^{1}H-bzw. ^{13}C-Kerne, sind die ^{11}B-NMR-Spektren in der Regel überschaubarer. Daher ist die ^{11}B-NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts, weil chemische Verschiebung und Halbhöhenbreite in diesem Fall meist sehr aussagekräftig sind.

Da die Linienbreite der Borkernresonanzsignale vergleichsweise groß ist, sind Rückschlüsse auf die Konstitution häufig nicht möglich. Zur weiteren Charakterisierung dient die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, wobei sich letztere wegen des großen Verschiebungsbereichs und der Möglichkeit, ^{1}H- ge- und entkoppelte Spektren zu messen für die Strukturaufklärung oft bessere Dienste leistet als die ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Beide Methoden liefern in der Regel scharfe Signale. Sie erlauben ferner, Verunreinigungen bis zu 3% aufzuzeigen und zu identifizieren.

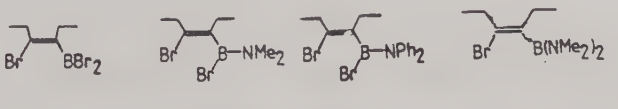
^{11}B-NMR-Spektren

Erste Aussagen über den Ablauf der Reaktionen wurden anhand der Borresonanzen getroffen. Die Daten der Signale und ihre Zuordnung sind in Tabelle 1.2 aufgeführt.

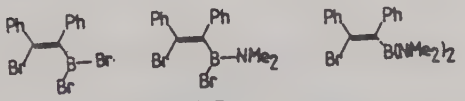
Die chemischen Verschiebungen spiegeln den abschirmenden Einfluß der, dem Boratom konjugierten, Doppelbindung wider. Im Vergleich mit Ethylendibromboran zeigt sich, daß das an C_2 (siehe Abb. 1.1) gebundene Bromatom keine starke Auswirkung auf die Abschirmung des

Borkernes hat[17].

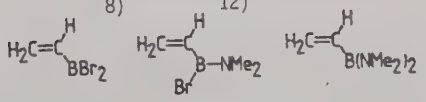
Nach der Substitution von einem der beiden Halogene am Bor in 1.6 gegen einen Stickstoffliganden ist erwartungsgemäß eine bessere Abschirmung der Borkerne festzustellen.



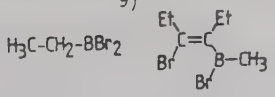
	1.6	1.7a	1.7b	1.8
$\delta^{11}B$	55.8	34.6	36.5	31.8



	1.6b	1.7c	
$\delta^{11}B$	55.2	33.5	31.0



	8)	12)	13)
$\delta^{11}B$	55.2	34.6	30.2



	9)	
$\delta^{11}B$	65.5	72.2

Tabelle 1.2 ^{11}B-chemische Verschiebungen von Alkenylbrom- und Alkenylamino-boranen (LM: C_6D_6).

*) Diese Verbindungen wurden nur ^{11}B-NMR-spektroskopisch vermessen und nicht isoliert.

^{13}C-NMR-Spektren

Abb. 1.1 zeigt, wie die Notation des Kohlenstoffgerüsts dieser Verbindungen festgelegt ist. Das ^{13}C-NMR-Spektrum, wie auch das ^{1}H-NMR-Spektrum gibt Auskunft darüber, ob es sich bei den Verbindungen um Reinisomere oder (Z) - (E) - Gemische handelt.

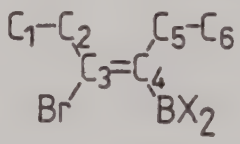


Abb. 1.1: Notation des C-Gerüstes von 3-Borylhex-3-ene.

Bei allen untersuchten Verbindungen dominierte jeweils das (E)-Isomere. Unterschiede in der chemischen Verschiebung sollten besonders deutlich in den Signalen für die Ethylgruppen zutage treten, da sich deren chemische Umgebung im (Z)- und (E)- Isomeren am stärksten unterscheidet (Abb. 1.2).

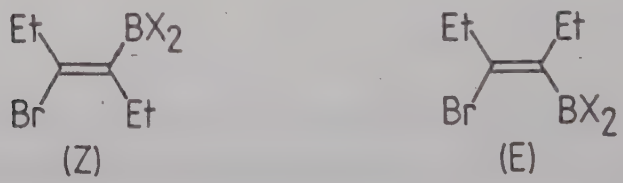


Abb. 1.2: (Z) - und (E) - Isomere

Literaturbekannt ist bei der Reaktion von BBr_3 mit Diphenylacetylen die cis-Addition[9]. Wenn man die Reaktion bei -40°C durchführt, kann man spektroskopisch kein (Z)-Isomeres nachweisen.

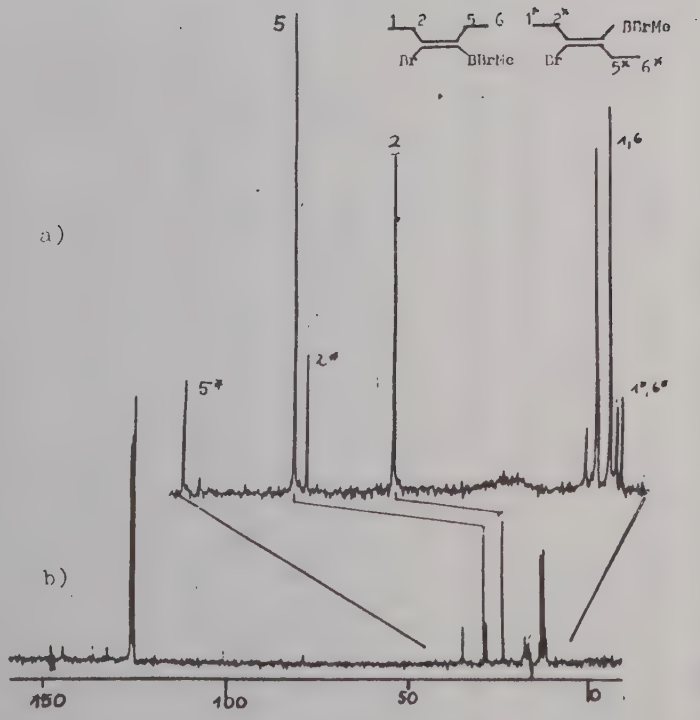
Dies gilt nicht unbedingt auch für andere Alkine und Borhalognide. So entstehen aus Methyldibromboran und 3-Hexin bei Raumtemperatur 90% des Isomeren mit cis-ständigen Ethylgruppen sowie 10% der Verbindung mit entgegengesetzter Anordnung. (Das ^{13}C-NMR-Spektrum liefert Signale bei 12.7 und 13.0 ppm für die Methyl- und bei 29.5 und 36.1 ppm für die Methylen-Kohlenstoffe für das (Z)-Isomere. B-$\underline{C}H_3$: 17.6ppm.) Wird die gleiche Reaktion bei -78°C durchgeführt, so entsteht nur die (E)-Verbindung (Abb 1.3b).

Da die Bor-Kohlenstoff-Kopplung über die Doppelbindung am größten zu dem in trans-Position stehenden ^{13}C-Kern ist [21], liefert das zum Bromatom geminal stehende Methylenkohlenstoffatom C_5 nur dann ein im Vergleich zum anderen breiteres, weniger intensives Signal, wenn die in Abb. 1.2 gezeigte (E)-Form vorliegt.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von Br(Et)C=C(Et)BBrMe, (Abb 1.3a) schärft bei Borentkopplung das Signal bei 24.9 ppm auf. Es wird deshalb dem Kohlenstoffatom C_5 zugeordnet.

Tabelle 1.3 enthält die ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Daten. Wegen der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen entsprechender Atomkerne können die für 1.7d angestellten Oberlegungen auch auf die Verbindungen 1.7a, 1.7b und 1.8 übertragen werden*).

*) Ein chemischer Nachweis für die cis-Addition ist durch die Bildung des Dreirings bei der Enthalogenierung nicht gegeben, weil selbst in der Kälte eine cis/trans-Isomerisierung der lithiierten Form denkbar ist[22].



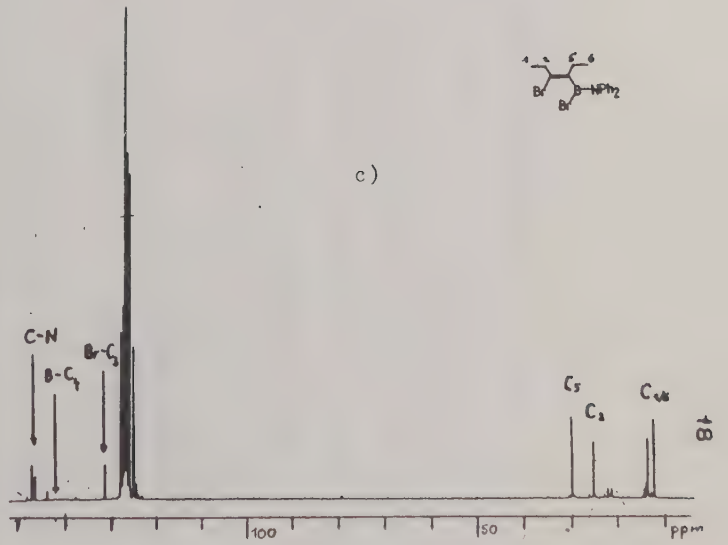
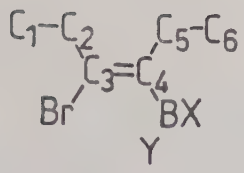


Abb 1.3 a) ^{13}C-NMR-Spektrum von 1.7d
(^{11}B gekoppelt, ^{1}H entk.)
b) ^{13}C-NMR-Spektrum von 1.7d
(^{11}B entkoppelt, ^{1}H entk.)
c) ^{13}C-NMR-Spektrum von 1.7b
(^{11}B gekoppelt, ^{1}H entk.)



	Y=NMe_2 X=Br	Y=NPh_2 X=Br	Y=X=NMe_2	Y=Me X=Br
	1.7a	1.7b	1.8	1.7d
^{13}C-NMR-Daten				
$C_{1/6}$	13.5	12.9	13.5	13.4
	13.8	14.2	13.7	14.1
C_2	25.6	25.8	26.3	24.9
C_3	130.5	132.5	130.9	134.9
C_4	143.0	143.6	142.2	146.3
C_5	30.6	30.6	30.8	30.2
Me	40.7	--	40.2	17.6 breit
	40.1	--	--	

^1H-NMR-Daten

	1.7a	1.7b	1.8
CH_3	1.03 (7.8T)	1.05 (7.3T)	0.92 (7.8T)
	1.12 (7.6T)	1.22 (7.6T)	1.07 (7.1T)
CH_2	2.22 (7.8Q)	2.33 (7.3Q)	2.02 (7.8Q)
	2.53 (7.6Q)	2.56 (7.6Q)	2.42 (7.1Q)
Me	2.85	---	2.58
	2.99	---	---

Tabelle 1.3 ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten der Verbindungen 1.7a, 1.7b, 1.8 und 1.7d (LM: C_6D_6).

Kopplungskonstanten() in Hz

		^{13}C		
	H_2NPh_2Br	1.7b	$HNPh_2$	1.9
Ipso:	148.0	147.9(I)	143.6	149.4
		147.3(II)		
o:	127.5	127.5(I)	118.2	123.5
		126.7(II)		
m:	128.9	129.2(I)	129.5	129.2
		128.7(II)		
p:	124.8	126.6(I)	121.1	123.4
		126.5(II)		

Tabelle 1.4 Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten für die Phenylkohlenstoffe in 1.7b und 1.9 mit H_2NPh_2Br und $HNPh_2$.

Die mit (I) bezeichneten Signale in 1.7b könnten der Phenylgruppe zugeordnet werden, die dem Bromatom am nächsten steht.

Borgebundene Kohlenstoffatome erkennt man an der beträchtlichen Signalbreite ihres ^{13}C-NMR-Signals. Sie ist bedingt durch die partiell relaxierte skalare Quadrupolwechselwirkung des ^{13}C-Kernes mit dem benachbarten ^{11}B-Quadrupolkern.

Dieser ist stärker entschirmt als das bromgebundene sp^2-Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Dafür könnte eine Wechselwirkung der π-Elektronen der Doppelbindung mit dem p_z-Orbital des Boratoms verantwortlich sein, denn die Elektronegativität des Bors ist mit 2.0 posi-

tiver als die des Broms mit 2.8[23]. Aus Elektronegativitätsgründen würde man ansonsten einen gegenteiligen Effekt erwarten.

Zu beachten sind die Lagen der Phenylkohlenstoffresonanzen in 1.7b. Wie in 1.7a, wo wegen der starken BN-π-Rückbindung die freie Drehbarkeit um diese Bindung bei Raumtemperatur gehindert ist und somit die Methylgruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung vorliegen (Abb 1.4, Abb 1.3c $\delta^{13}C$ 40.7/40.1 ppm), finden sich hier ebenfalls zwei Signalgruppen für die Phenylreste. Man beobachtet dies auch in Methyl(dimethylamino)halogenboranen. Vergleicht man das ^{13}C-NMR-Spektrum von 1.7b mit dem des Diphenylamins, so stellt man eine Verschiebung der p- Kohlenstoffresonanzen zu höheren Frequenzen fest. ($\delta^{13}C_{HNPh_2/BNPh_2}$: p: 5.5 ppm). Diese Entschirmung ist auf eine Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Diphenylamin-Stickstoffs durch das Boratom zu lasten der Wechselwirkung mit den Phenylgruppen zurückzuführen. Diese Verschiebung zu tiefem Feld ist noch ausgeprägter, wenn dieses Elektronenpaar wie in Diphenylammoniumbromid durch ein Proton vollständig blockiert wird (siehe Tab. 1.4).

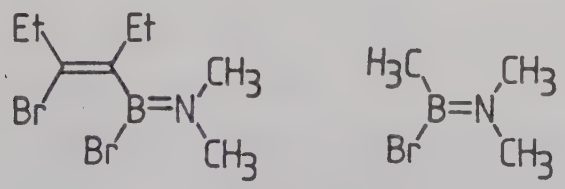


Abb. 1.4

^{1}H-NMR-Spektren

Bei Raumtemperatur ist in 1.8 die Rotationsbarriere an der BN-Bindung zu niedrig, um die freie Drehbarkeit merkbar einzuschränken. So findet man im Protonenstektrum (Abb. 1.5a) nur ein Signal für die Methylprotonen der Dimethylaminogruppe (2.58 ppm). Dagegen erhält man für 1.7a zwei Signale für die Methylgruppen am Stickstoff (siehe ^{13}C-NMR-Spektrum bzw. Abb. 1.4 und 1.5b).

Bei der Addition von Tribromboran an 3-Hexin wird die chemische Äquivalenz der Ethylgruppen aufgehoben; aus einem A_2B_3-Spinsystem entsteht ein A_2B_3-C_3D_2-System. Weil in gesättigten Kohlenwasserstoffen die Abschirmung der ^{1}H-Kerne in etwa mit denen der ^{13}C-Kerne vergleichbar ist, darf man annehmen, daß die bei höheren Frequenzen liegenden ^{1}H-Signale zu der Ethylgruppe gehören, die zum Borylrest geminal steht (δ^{1}H: CH_2: 2.42 - 2.56; CH_3: 1.07 - 1.22).

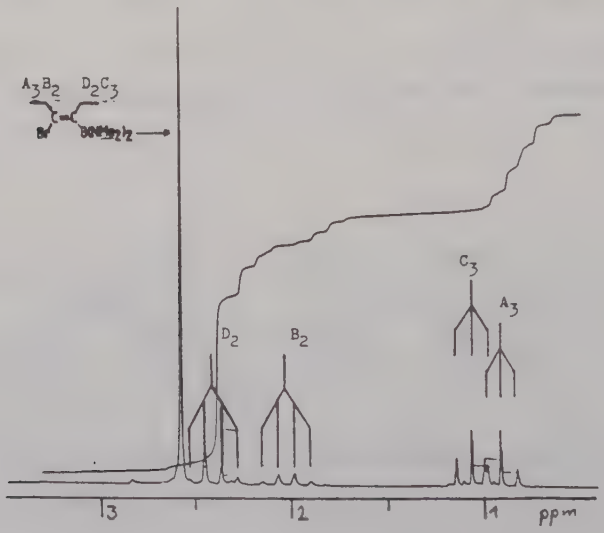


Abb. 1.5a ^{1}H-Spektrum von 1.8

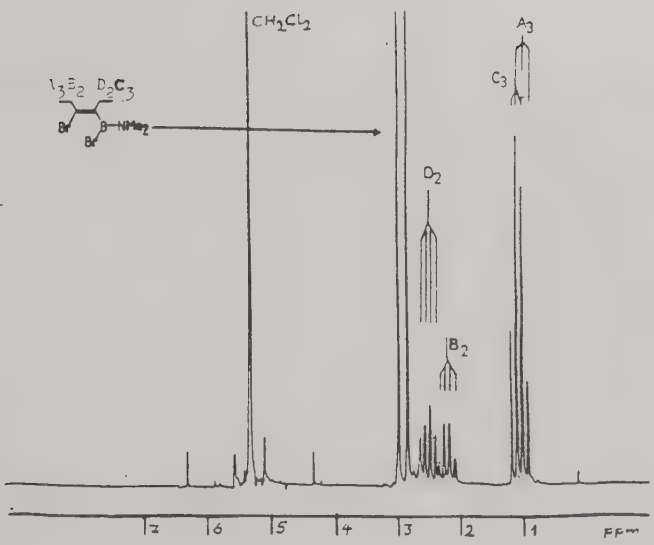


Abb. 1.5b ^{1}H-Spektrum von 1.7a

Eine Rotationsbarriere um die BC-Bindung aufgrund einer starken B-C-Rückbindung anstelle einer BN-Rückbindung kann ausgeschlossen werden. In diesem Fall müßte man in 1.8 wegen der unterschiedlichen Umgebung der beiden Dimethylaminogruppen im ^{1}H- wie im ^{13}C-NMR-Spektrum zwei Signale finden, wogegen in diesen Spektren von 1.7a (und 1.7b) wegen der chemischen Äquivalenz der Methylgruppen für diese nur ein Signal auftreten dürfte.

Daß in 1.7a (und 1.7b) im Vergleich zu 1.8 alle ^{1}H-Resonanzen bei höherer Frequenz liegen, sollte ihre Ursache in der Einführung eines zusätzlichen Bromatoms haben. Dabei verändern sich auch die Verschiebungsdifferenzen der Methylenquartetts (Unterschied der Methylengruppen C_2 - C_5) von 0.4 ppm in 1.8 auf 0.3 ppm in 1.7a. Man kann daraus ersehen, daß die Einführung des Halogens am Bor die trans-ständige Ethylgruppe stärker beeinflußt als die geminale.

Ähnliche Lagen wie in 1.7a haben auch die Protonensignale in 1.7b; eine etwas schlechtere Abschirmung aller Signale leitet sich offensichtlich von der Anwesenheit der Phenylgruppen im Molekül ab.

1.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektren von vielatomigen und unsymmetrisch gebauten Molekülen erlauben in den seltensten Fällen eine erschöpfende Interpretation[24]. Darum soll sich die Diskussion auf die charakteristischen Banden von 1.7a, 1.7b und 1.8 konzentrieren.

Betrachtet werden soll vor allem die C=C-Schwingung und darüberhinaus noch die C-Br- Bande, die im Boriren 1.9 nicht mehr auftreten darf.

Die Maxima der IR-Banden sind in der Tabelle 1.5 zusammengefaßt.

	1.8	1.7a	1.7b
BN	1510	1520	1455
BN_2	1450	--	--
BBr*)	--	585	473
CBr	655	640	608
C=C	1618	1622	1625
Phenyl	--	--	700
			750

Tabelle 1.5 Infrarot-Banden von 1.7a, 1.7b und 1.8

*) Diese Zuordnung ist nicht eindeutig

Die BN-Banden haben alle eine ^{10}B-Isotopenschulter, die etwa 15 Wellenzahlen höher liegt. In 1.7a liegt die B-N-Frequenz mit 1520 cm^{-1} am höchsten und sollte somit die stärkste BN-Rückbindung signalisieren,

während diese Bande in 1.7b mit 1455 cm^{-1} auf eine schwächere BN-Wechselwirkung hinweist. Die Ursache dafür könnte im elektronenziehenden Effekt der Phenylgruppen gegenüber den Methylgruppen zu suchen sein: das "lone pair" des Stickstoffs der Dimethylaminogruppe bildet eine stärkere Wechselwirkung mit dem p_z-Orbital des Boratoms aus als die Diphenylaminogruppe. Die unterschiedlichen Lagen der IR-Banden könnte aber auch die Folge der Kopplung der BN-Schwingung mit der gleichrassigen CN-Schwingung sein, die nur in der Dimethylaminogruppe auftritt.

Mit abnehmender BN- -Wechselwirkung könnte bei Koplanarität der C_2BXY-Einheit (X = Br, NMe_2, Y = NMe_2, NPh_2) die C=C-Bindung geschwächt werden, wodurch eine langwellige Verschiebung der C=C-Bande erfolgen muß. Dies wird allerdings nicht beobachtet.

1.3.4 Massenspektroskopische Untersuchungen

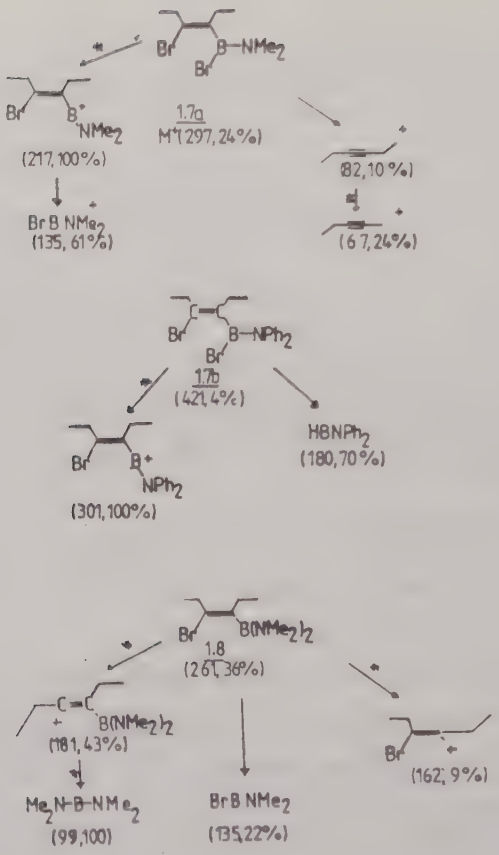
Der Abbau von 1.7a, 1.7b und 1.8 ist in Schema 1.4 dargestellt. Wegen der guten Stabilisierung der Radikal-Kationen $(M-79)^+$ von 1.7a und 1.7b ist der M^+ relativ wenig intensiv.

Die Bromabspaltung geschieht am Bor, da dort die positive Ladung vom Stickstoff besser stabilisiert werden kann, als am Vinylkohlenstoff C_4.

In 1.8 hingegen ist die Bromabspaltung vom Kohlenstoff-Atom begünstigt ($(M-79)^+$, 43%). Daraus spaltet sich rasch 3-Hexin ab, um das stabile Bis(dimethyamino)-Bor-Kation (m/z = 99, 100%) zu bilden. Beide Schritte finden durch das Auftreten von metastabilen Ionen ihre Bestätigung.

Daß sich dieses Fragment $Me_2N-B=NMe_2$ auch direkt aus dem Molekül abspalten kann, zeigt das Auftreten der Masse m/z = 162 $(M-99)^+$ mit immerhin noch 9% relativer Intensität.

Das Molekül 1.7a scheint genauso zu zerfallen wie 1.8. Das Bruchstück $M-79^+$ (m/z = 217) liefert hier den Basispeak, weil $Br-B=NMe_2^+$ (m/z = 135, 61%) wohl weniger gut stabilisiert ist als das Diaminobor-Kation im Abbau von 1.8.



Schema 1.4 Massenspektroskopischer Abbau von 1.7a, 1.7b und 1.8 im 70 eV-Spektrum. (Die Massenzahlen sind auf die Isotope ^{11}B und ^{79}Br bezogen. Die Intensitäten sind isotopenbereinigt.) Mit * gekennzeichnete Übergänge sind durch einen metastabilen Peak gesichert.

Die gefundenen Isotopenmuster der Molekülpeaks bzw. des M-79-Fragments (in 1.7b) stimmen mit den berechneten gut überein.

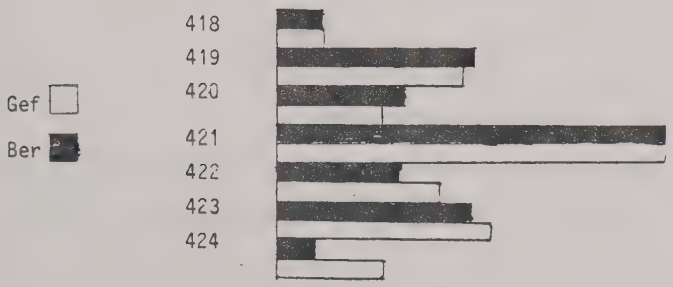


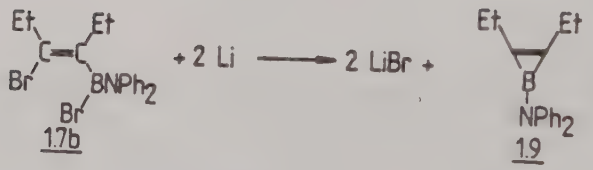
Abb. 1.5 Gemessenes und gefundenes Isotopenmuster von 1.7b

1.3 Darstellung des 1,3-Diethyl-1-diphenylaminoboriren.

1.3.1 Die Synthese

Die Enthalogenierung von 1.7b bei -78°C mit Lithiumpulver in Ether führt nach (1.19) zum Boriren-Derivat 1.9. Nach zwei Stunden bei -78°C war sie beendet und ein Teil des in Ether relativ gut löslichen Lithiumbromids ließ sich mit Hexan ausfällen.

Aus dem Filtrat wurde 1.9 als leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten, die allerdings nicht durch Destillation gereinigt werden konnte.



1.7b 1.9 (1.19)

Aufgrund der Diphenylaminogruppe würde man erwarten, daß die Verbindung bei Raumtemperatur fest sei. Andererseits können Verunreinigungen die Kristallisation verhindern.

Ein analoger Versuch mit 1.7a führte nicht zum 1,2-Diethyl-3-dimethylamino-boriren. In diesem Fall war eine Reaktion erst bei Raumtemperatur zu beobachten. ^{11}B-NMR- und Massenspektrum zeigten, daß dabei weder ein Boriren-Derivat noch ein Diboracyclohexadien entstanden war (siehe Versuch 1.7).

Bei der Enthalogenierung der Verbindung 1.7a und 1.7b mit metallischem Lithium in Diethylether ist anzunehmen, daß im ersten Schritt das vinylische Bromatom gegen Lithium substituiert wird[25]. Die Enthalogenierung von Diaminohalogenboran mit Lithiumpulver ist zwar bekannt, doch handelt es sich hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach um einen radikalischen Prozess, den man in unpolaren Lösungsmitteln in Gegenwart von $HgCl_2$ bei 40 - 60°C beobachtet[26]. Als zweiter Schritt folgt dann eine inter- oder intramolekulare Substitution des Bromatoms am Bor. Bei einer intramolekularen Reaktion sollte dabei das Boriren-Derivat entstehen, bei einer intermolekularen jedoch das 1,4-Dibora-cyclohexadien-System.

In wieweit die Reste am Stickstoff den Reaktionsverlauf beeinflußen, wurde nicht untersucht. Wie die Arbeiten von A. Meller[8] zeigten, dürften die Substituenten an der Doppelbindung die Stabilität des Dreirings nicht stark beeinträchtigen.

Nach der Aromatenregel von E. Hückel[27] sollte der Dreiring wegen seines 2-π-Elektonensystems gegenüber dem Sechsring, der als Cyclohexadienhomologes anzusehen ist, zusätzlich stabilisiert werden.

1.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen.

^{11}B-NMR-Spektren

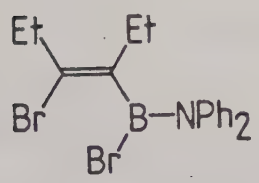
Das ^{11}B-NMR-Signal von 1.9 liegt bei 25.8 ppm und damit ist der Bor-Kern um 10.7 ppm besser abgeschirmt als in 1.7b. Es liegt im Bereich der bekannten Borirene[8], dessen B-Kerne bei höherem Feld liegen als für NBC_2-Systeme üblich.

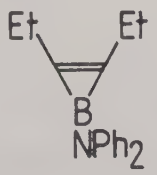
Verbindung		$\delta^{11}B$
$Br(Et)C=C(Et)BBrNPh_2$	1.7b	36.5
$(Et-C=C-Et)BNPh_2$	1.9	25.8
$(Et-C=C-Et)BN(SiMe_3)_2$	1.10	26.6[8]
$Me_2\underline{B}(MeC=C^{i}prop)_2B^{i}prop$		35.9[28]
$(H_2C=CH)_2B-NMe_2$		37.0[29]
$Me_2N-B(CH=CMe)_2P-Me$		31.6[29]

Tabelle 1.7 Vergleich der ^{11}B-NNR-Daten von 1.7b und 1.9 mit einigen verwandten Verbindungen.

Selbst im Vergleich mit Divinyl(dimethylamino)boran findet man für die Aminoborirane eine deutlich bessere Abschirmung. Der Obergang von 1.7b nach 1.9 ist vergleichbar mit dem Übergang vom Allyl-Kation zum Cyclopropenylium-Kation.

Im Gegensatz zum Allyl- bzw. Cyclopropenylium-Kation tragen die Boratome in 1.7b bzw 1.9 einen Aminosubstituenten, der mit seinem freien Elektronenpaar mit den π-Elektronen der CC-Doppelbindung in Konkurrenz um das p_zOrbital des Boratoms treten kann. In wieweit der Stickstoff in den beiden Molekülen 1.7b und 1.9 unterschiedlichen Einfluß ausübt, zeigt sich in Lage der para- Kohlenstoffe im ^{13}C-NMR-Spektrum (Tabelle 1.4).





$\delta^{11}B$: 36.5 ppm

25.8 ppm

$\delta^{13}C$: 231.3 ppm[30)]

178.3 ppm[31)]

Abb. 1.6 Vergleich von NMR-Daten isoelektronscher Systeme: Boriren mit dem Cyclopropenylium-Kation und deren nichtcyclischer Homologe (Lit. 30), 31).

^{13}C-NMR-Spektren

Aus der Tabelle 1.4 läßt sich entnehmen, daß die para-Kohlenstoffe der Phenylgruppen in 1.9 besser abgeschirmt sind als in 1.7b. Somit sollte man eine schwächere Beteiligung des freien Stickstoff-Elektronenpaares im Boriren als in der Ausgangsverbindung annehmen.
Da man einen Satz von ortho-, meta- und para-^{13}C-Signalen beobachtet, sind die Phenylgruppen chemisch äquivalent.
Die ^{13}C-Resonanz im Boriren 1.9 liegt bei ^{13}C = 160.6 pmm. Wegen der Nachbarschaft zum Quadrupol-Kern ^{11}B ist das ^{13}C-Signal sehr stark verbreitert; die Halbhöhenbreite beträgt $\nu_{1/2}$ = 44.7 Hz.
Der ^{13}C-Wert in 1.9 liegt im Verschiebungsbereich der Kohlenstoffkerne bekannter Borirane (149.6 ppm (=CH-B)[8] und 173.1 ppm (=C^{t}Bu-B)[8]). Für 1.10 wurden 162.9 ppm gemessen, in enger Übereinstimmung mit dem Resultat aus 1.9.
Der Substituent am Bor übt offensichtlich einen beachtlichen Einfluß auf die Verschiebung dieses ^{13}C-Kernes aus. Der oben aufgeführte Bereich gilt für Aminosubstituenten. Wie Chr. Pues und A. Berndt berichten[3], liegt mit tert-Butylgruppen am Bor eine chemische Verschiebung $\delta^{13}C$ = 193.1 ppm in enger Übereinstimmung mit dem Tri^{t}butyl-cyclopropenylium-Ion vor[7] ($\delta^{13}C$ = 186.2 ppm).
Besser abgeschirmt im Vergleich mit der Ausgangsverbindung 1.7b sind die Methylenkohlenstoffe. Für die Methylkohlenstoffe ergibt sich jedoch keine Veränderung ($\delta^{13}C$ CH_2: 21.9 ppm, CH_3: 13.5 ppm).
Das ^{13}C-NMR-Spektrum (vgl. Abb 1.7a) verrät ferner die Verunreinigung mit Diphenylamin (*). Ferner sind noch Spuren des Edukts im Produkt vorhanden.

Alle ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Daten sind in der Tabelle 1.8 zusammengefaßt.

	$\delta^{1}H$	$\lvert^{3}J(^{1}H\ ^{1}H)\rvert$	$\delta^{13}C$
CH_3	1.04 T	7.3 Hz	13.5
CH_2	2.40 D	7.3 Hz	21.9
C=<u>C</u>B	--	-	160.6
Phenyl	7.7 M	-	--
ipso	--	-	149.1
ortho	--	-	123.5
meta	--	-	129.2
para	--	-	123.4

Tabelle 1.8 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten von <u>1.9</u> 2,3-Diethyl-1-diphenylaminoboracyclopropen (LM: C_6D_6).

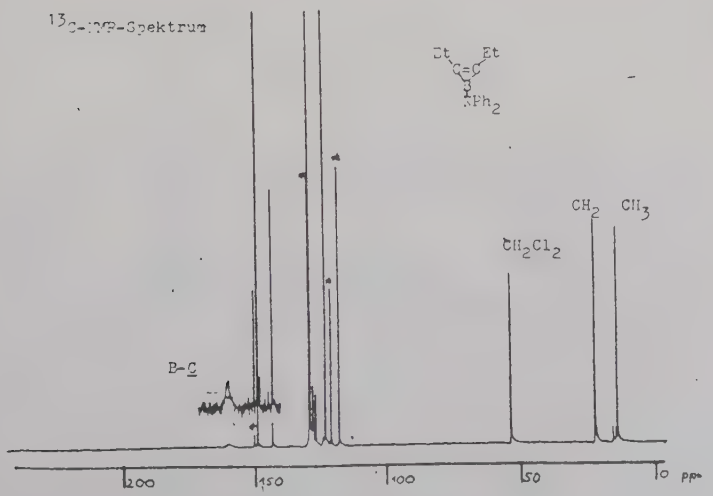


Abb.1.7a ^{13}C-NMR-Spektrum von <u>1.9</u>

^{1}H-NMR-Spektren

Das Protonenspektrum zeigt im Hochfeldbereich ein Quartett bei δ^1H = 2.40 ppm und ein Triplett bei δ^1H = 1.04 ppm mit $|^3J\ (^1H, ^1H)|$ = 7.6 Hz der beiden Signalgruppen des A_2B_3-Spinsystems der beiden äquivalenten Ethylgruppen (in 1.10 sind die Signale dieser Gruppe etwas schlechter abgeschrimt: CH_3: 1.14 ppm, CH_2: 2.53 ppm). Bei 7.7 ppm tritt ein Multiplett für die Protonen der Phenylgruppen auf.

Das Integrationsverhältnis der aromatischen zu den alkylischen Protonen stimmt mit 1 : 1 mit der Theorie überein, obwohl im ^{13}C-NMR-Spektrum die Verunreinigung mit Diphenylamin klar erkennbar ist.

Die Substanz ist ferner mit 3% des Eduktes verunreinigt.

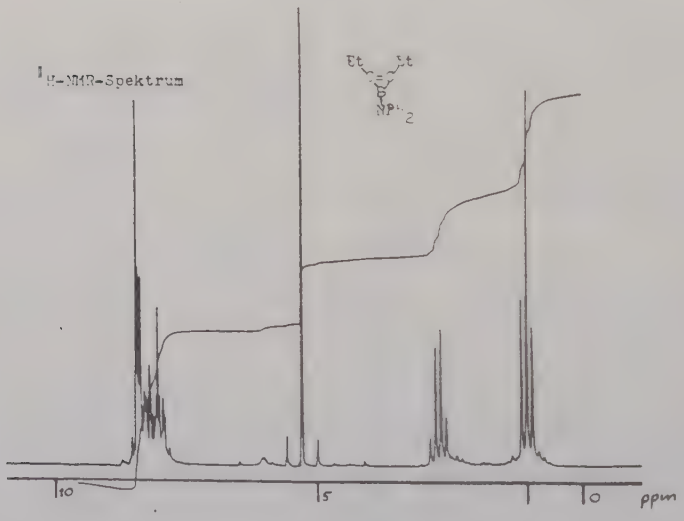


Abb. 1.7 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1.9 in C_6D_6.

1.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die C=C-Bande in 1.9 findet sich bei 1720 cm^{-1} in Übereinstimmung mit anderen Borirenen.

Verbindung	EtC=CEt \ / B | NPh_2	EtC=CEt \ / B | NSi_2	R-C=CB(Cl)^tBu \ / B | ^tBu R=^tBu	R=$SnMe_3$
BC_2	1720	1700	1680	1620
$^{10}BC_2$	1745			

Tabelle 1.9 IR-Frequenzen der C=C-Bindung in verschiedenen Borirenderivaten (in cm^{-1}).

Aufgrund der ^{10}B-Isotopenschulter, die um 15 cm^{-1} bei höherer Frequenz auftritt, kann die Bande bei 1490 cm^{-1} der BN-Schwingung zugeordnet werden. Eine sehr intensive Bande bei 1590 cm^{-1} dürfte eine weitere BC_2-Ringschwingung sein (^{10}B-Isotopenschulter bei 1615 cm^{-1}).

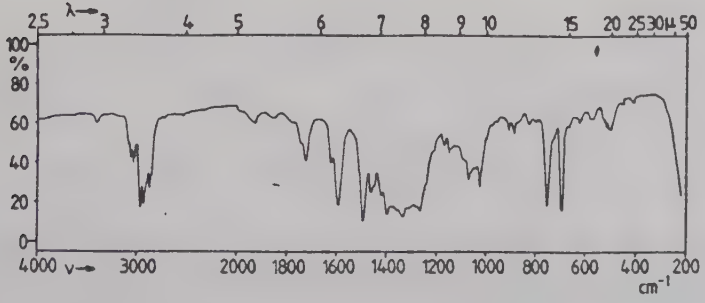
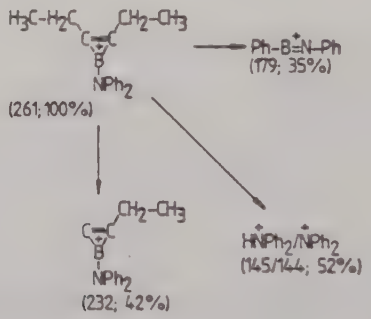


Abb. 1.8 IR-Schwingungsspektrum von 1.9

Eindeutig zugeordnet werden können auch die Ringschwingungen der Diphenylamingruppe bei 692 cm^{-1} und 753 cm^{-1}.
Daneben verweist eine N-H-Bande bei 3395 cm^{-1} auf die Verunreinigung durch freies Diphenylamin.

1.3.4 Massenspektroskopische Untersuchung

Basispeak im 70-eV-Spektrum von 1.9 ist der Molekülpeak m/z = 261. Dies zeugt von der hohen Stabilität des 2π-Elektronensystems. Sehr intensiv ist ferner der M-29 Peak (m/z = 232) mit 41%; dieses Fragment entsteht unter Ethylgruppenabspaltung.



Schema 1.5 Massenspektroskopischer Abbau von 1.9.

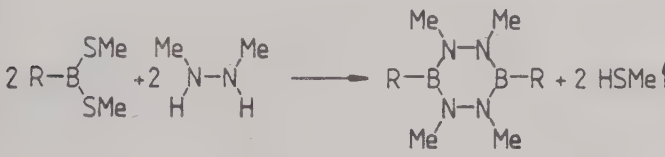
Das berechnete Isotopenmuster des Molekülpeaks stimmt mit dem gefundenen gut überein.

2. Darstellung von Diazaboririn-Derivaten

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Einleitung

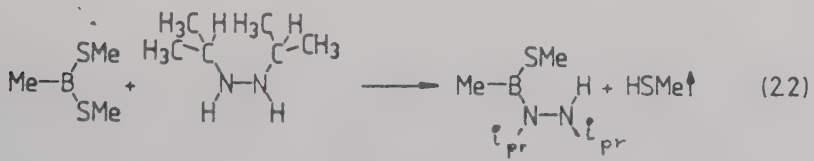
Reaktionen von 1,2-Dimethylhydrazin mit Organyldi(methylthio)boran $R\text{-}B(SMe)_2$ führen wie D. Nölle[33] zeigen konnte, nach (2.1) zu 1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborin-Derivaten.



(2.1)

R = Me, Et, Ph

Eine mögliche Zwischenstufe R-B(SMe)N(Me)N(Me)H verhielt sich recht instabil und zeigte hohe Neigung zur Dimerisierung. Durch Vergrößerung der Substituenten am Hydrazin sollte aber eine derartige Spezies dargestellt werden können. So gelang T.Taeger die Synthese eines β-funktionellen Monohydrazinoborans 2.1' durch Umsetzung von 1,2-Diisopropylhydrazin mit Di(methylthio)methylboran nach (2.2)[34].

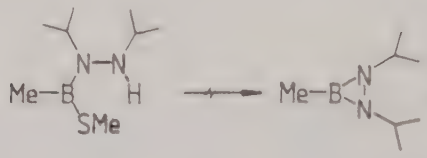


(2.2)

2.1'

Diese Verbindung 2.1' erwies sich als äußerst stabil. Sie überstand Erhitzen auf 350°C unzersetzt; eine Kondensation zu 1,2,4,5,3,6-Tetraazadiborin wurde nicht beobachtet. Erst eine Blitzthermolyse von

2.1' bei 400°C führte zur 1,1-Me-Abspaltung, doch weder die Bildung des erwarteten 1,2,3,-Diazaboririn 2.1" nach (2.3) noch dessen Dimeres konnte nachgewiesen werden.

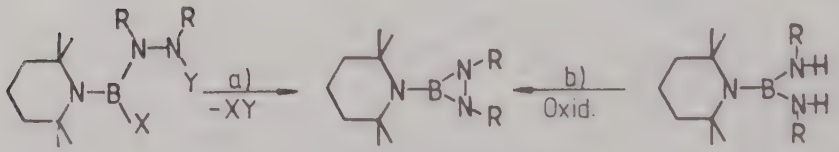


(2.3)

Aufgabenstellung und allgemeine Darstellungsmethoden

Eine bessere Chance sollte jedoch bestehen, wenn das Boratom ebenfalls eine sperrige Gruppe tragt. Gewahlt wurde hierfur der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Rest, tmp, der die Darstellung von Verbindungen mit zweifach koordiniertem Bor erlaubt[35].

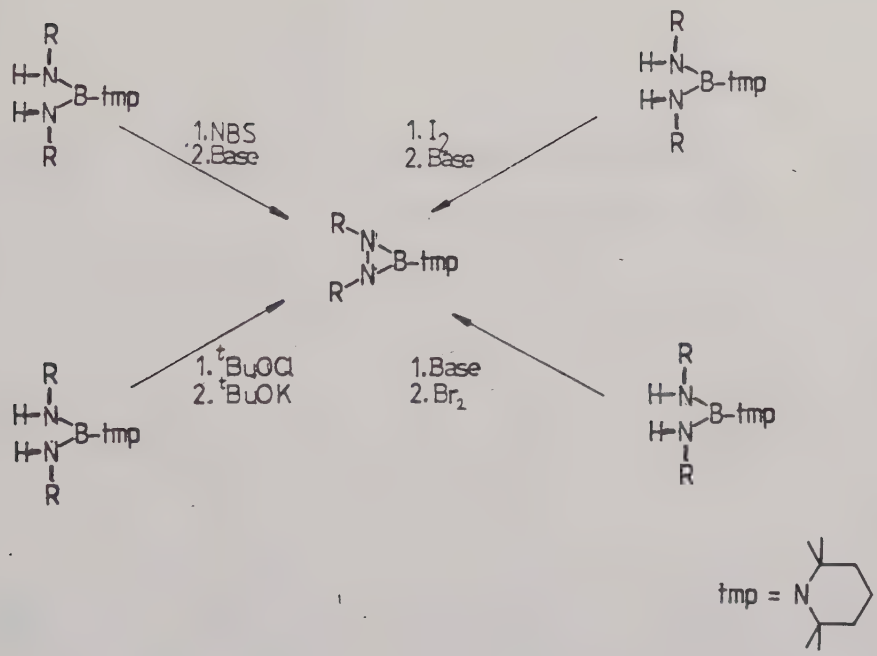
Prinzipiell bieten sich zur Synthese von Diazaboririne zwei Moglichkeiten an:



(2.4)

Zur Darstellung nach a) kann man den Ringschluß in Analogie zu den Syntheseversuchen nach T. Taeger duch H-X-Abspaltung aus Hydrazino-halogen-boranen mit starken Basen vornehmen oder durch Trimethylsilylhalogenidabspaltung, ausgehend von Silylhydrazino-halogen-boranen, erzwingen. Durch geeignete Substituenten sollte dabei eine intramolekulare Reaktion begünstigt werden.

Der Weg b) läßt unter anderem folgende Möglichkeiten zu:



Schema 2.1 Möglichkeiten zur Darstellung von 1,2,3-Diazaboririne 2,2 durch oxidative N-N-Bindungsbildung.

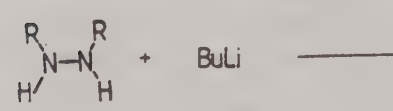
Die Halogenierung am Stickstoff sollte mit allen Agentien möglich sein, wie aus der Literatur[36] zu entnehmen ist.

Von den Resten R hängt es wohl wiederum ab, ob sich das Dreiring-System oder dessen Dimeres, das Tetrazadiborin bildet.

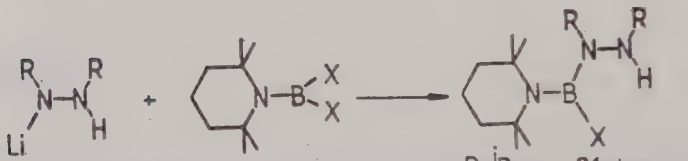
2.2 Sperrige Hydrazino-halogenborane

2.2.1 Synthese

Als Ausgangsverbindungen dienten die Komponenten 2,2, 6,6-Tetramethylpiperidino-dihalogen-boran tmp-BX_2 mit X = F, Cl, Br und Diisopropyl- bzw Di^{t}butyl-hydrazin. Durch einmalige Litniierung am Stickstoff nach (2.5) erhält man das N-Lithiohydrazin, das nach (2.6) in die Halogenhydrazinoborane 2.1a,b,c und 2.3 überführt wird.



(2.5)



(2.6)

Die Lithiierung des Hydrazins wird bei tiefer Temperatur in Hexan durchgeführt. Die entstandene Suspension setzt man dann bei Raum-temperatur mit tmp-Borhalogenid um.

Bei der destillativen Aufarbeitung beobachtet man wegen der relativ hohen Molmasse der Verbindung 2.1b Zersetzungserscheinungen; 2.1a und 2.1c lassen sich in guten Ausbeuten (70%) darstellen.

Die Darstellung von tmp-B(X)N(^{t}Bu)N(^{t}Bu)H sollte eigentlich ähnlich nach (2.5) und (2.6) durchgeführt werden können.

Versuche zeigten jedoch, daß die Umsetzung von LiN(^{t}Bu)N(^{t}Bu)H mit tmp-BCl_2 und tmp-BBr_2 nicht zu 2.3 führt. Auch nach mehreren Ta-

gen hatte trotz Kochen unter Rückfluß praktisch keine Reaktion stattgefunden. Im Gegensatz dazu reagiert tmp-BF_2 bereits in 30 min vollständig zu 2.3 ab. Dieses Resultat entspricht Ergebnissen, die bei der Synthese von tmp-B(F)$N^tBuSiMe_3$[35] beobachtet wurden. Sie sind aus den sterischen Verhältnissen aus der Borat-Zwischenstufe ableitbar.

2.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchung

^{11}B-NMR-Sektren

Vom Verbindungstyp her kann man 2.1 und 2.3 als Bisaminohalogenborane auffassen. Im Vergleich mit diesen erfahren die ^{11}B-Kerne in 2.1 und 2.3 eine deutliche Tieffeldverschiebung. Darin zeigt sich, daß die π-BN-Wechselwirkung durch den Raumbedarf der sterisch anspruchsvollen Liganden erschwert wird[37].

	δ^{11}B	
$FB(N^iPr)_2$	24.6[29]	
$tmpB(F)N^iPrN^iPrH$	25.7	2.1c
$tmpB(F)N^tBuN^tBuH$	25.9	2.3
$ClB(N^iPr)_2$	30.8[29]	
$tmpB(Cl)NEt_2$	31.0[37]	
$tmpB(Cl)N^iPrN^iPrH$	33.4	2.1a
$BrB(N^iPr)_2$	29.4	
$tmpB(Br)NEt_2$	30.4[37]	
$tmpB(Br)N^iPrN^iPrH$	31.6	2.1b
$MeB(SMe)N^iPrN^iPr$	45.8	2.1'

Tabelle 2.1: ^{11}B-chemische Verschiebung von 2.1a,b,c und 2.3 sowie von anderen sperrigen Aminoboranen.

^{13}C-NMR-Spektren

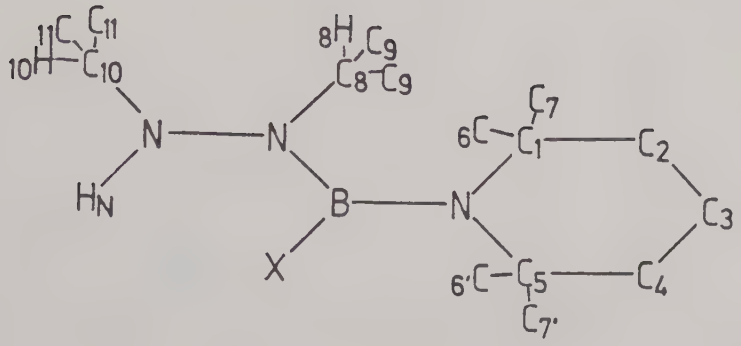


Abb 2.1 Notation des C-Gerüstes für die Verbindungen des Typs tmpB(X)N(R)N(R)H

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 2.3 sind die Signale für die Methylkohlenstoffe $C_{6/7}$ und $C_{2/4}$ bei Raumtemperatur deutlich verbreitert. Das Signal für C_3 hingegen ist scharf. Dieser Befund weist auf eine Hinderung der freien Rotation des tmp-Restes um seine BN-Bindung hin. Die Spektren für die Verbindungen 2.1a und 2.1b liefern jeweils nur ein scharfes Signal für $C_{2/4}$ und $C_{1/5}$, während für C_6 und C_7 zwei Signale auftreten (siehe Tabelle 2.2).

Dieses Ergebnis ist mit einer Rotation des tmp-Rings um seine BN-Bindung oder mit einer senkrechten Einstellung zur N_2BBr-Ebene verträglich. Die Aufspaltung der Methylgruppen ist aufgrund ihrer prochiralen Eigenschaften in beiden Fällen möglich und deren Größe hängt nur von der zufälligen Unterschiedlichkeit der chemischen Umgebung ab.

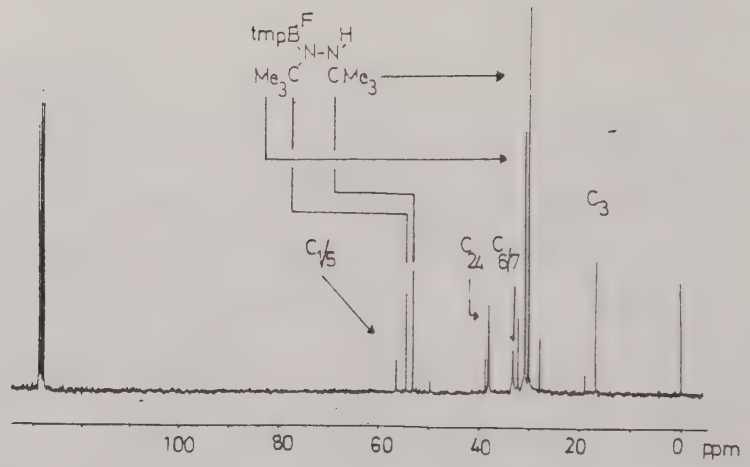


Abb 2.2a ^{13}C-NMR-Spektrum von 2.3

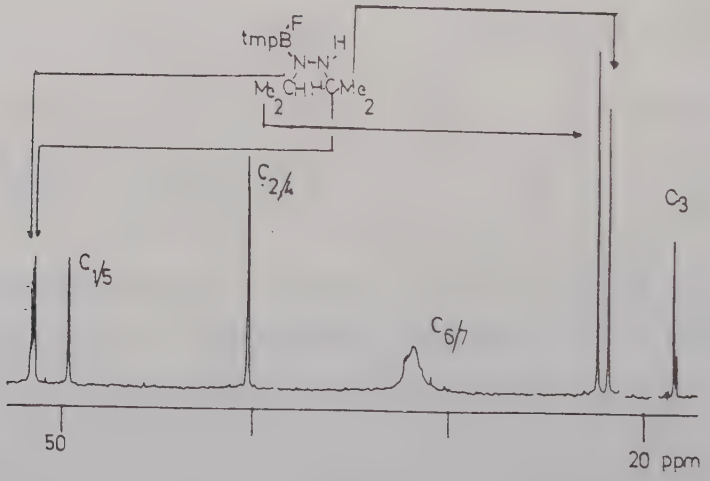


Abb 2.2b ^{13}C-NMR-Spektrum von 2.1c

In 2.1c ist das Signal für $C_{2/4}$ durch eine long-range-Kopplung mit dem Fluorkern mit der Kopplungskonstante $|^4J(^{19}F;^{13}C)|$ = 2.6 Hz in ein Dublett aufgespalten; das Resonanzsignal für $C_{6/7}$ liegt nur verbreitet vor.

Die Unterscheidung der Kohlenstoffe $C_{1/5}$ und $C_{8/10}$ gelingt unter Zuhilfenahme des protonengekoppelten Spektrums (für 2.1). Am Beispiel von 2.1a resultierte aus einem ^{13}C-NMR-Spektrum für $C_{1/5}$ ein etwas verbreitertes Singulett, während C_8 als Dublett ($|^1J(^1H;^{13}C)|$ = 130 Hz) vorliegt. C_{10} sollte als Doppeldublett auftreten.

In den Spektren für 2.1c und 2.3 werden die Signale der Kohlenstoffe C_8 und C_{10} durch eine $|^3J(^{19}F;^{13}C)|$- bzw eine $|^4J(^{19}F;^{13}C)|$-Kopplung in Dubletts aufgespalten (Abb 2.2a und 2.2b).

Alle ^{13}C-NMR-Daten von 2.1a,b,c und 2.3 sind in der Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

		2.1a	2.1b	2.1c	2.3
$\delta^{11}B$		33.4	31.6	25.7	25.9
	$h_{1/2}$	200	106		230
$\delta^{1}H$	$H^{6/7}$	1.19	1.20	1.22	1.40
	$H^{6/7}$	1.38	1.40	"	"
	$H^{2/3/4}$	1.3*)	1.3*)	1.3*)	1.56*)
	H^{9}	1.13 D	1.13 D	1.08 D	1.34
	a)	6.6	6.6	6.6	-
	H^{11}	1.08 D	1.00 D	0.95 D	1.11
	a)	6.3	6.3	6.1	-
	H^{10} b)	3.28 D/S	3.39 D/S	3.08 D/S	-
	H^{8} c)	4.40 S	4.34 S	3.95 S	-
	H_N	3.66 D	3.85 D	3.13 D	2.95
$\delta^{13}C$	$C^{1/5}$	51.6	52.5	49.6	56.4*)
	$C^{6/7}$	22.6	21.14	31.7*)	33.2*)
		22.0	22.09	"	"
	$C^{2/4}$	40.6	40.7	40.2 d)	38.0*)
	C^{3}	18.7	18.7	18.3	16.7
	C^{9}	33.9	34.2	22.2	30.7 e)
	C^{11}	28.0	27.0	21.6	30.0
	C^{10}	50.8	51.4	51.4 f)	-
	C^{8}	52.2	51.8	51.5 g)	-
LM:		CD_2Cl_2	CD_2Cl_2	CD_2Cl_2	C_6D_6

Tabelle 2.2b Kernresonanzspektroskopische Daten von 2.1a, 2.1b, 2.1c und 2.3. (*)verbreitert).

a)$|^3J(^1H,^1H)|$ in Hz; b)$|^3J(^1H,^1H)|$ S: mit H^{11} D: mit H_N in Hz; c)$|^3J(^1H,^1H)|$ mit H^9 in Hz; d)$|^4J(^{19}F,^{13}C)| = 2.6$ Hz; e)$|^4J(^{19}F,^{13}C)| = 3.3$ Hz; f)$|^4J(^{19}F,^{13}C)| = 1.7$ Hz; g)$|^3J(^{19}F,^{13}C)| = 3.4$ Hz.

^{1}H-NMR-Spektren

Das Protonenspektrum der Verbindungen 2.1a,b,c enthält die Signale für den tmp-Rest; die Isopropylgruppen liefern Signale, die sich einem $A^1{}_6M^1$ bzw einem $A^2{}_6M^2L$-Spinsystem zuordnen lassen. Das erstere stammt von der Isopropylgruppe $C_{9/8/9}$, das andere vom Isopropylrest $C_{11/10/11}$.

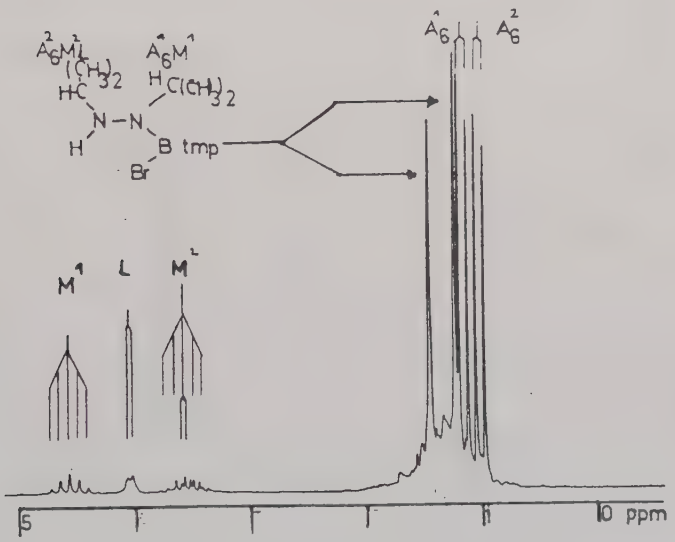


Abb. 2.3a ^{1}H-NMR-Spektrum von 2.1b (LM CD_2Cl_2).

Bei tiefem Feld findet man die drei Signale der M^1, M^2 und L-Kerne. Entsprechend den Spinsystemen tritt M^1 als Septett, M^2 als Dublett eines Septetts und L als Dublett auf. Die Abb. 2.3a veranschaulicht das am Beispiel von 2.1b.

Die Verbindung 2.1c macht wegen einer ^{19}F-long-range-Kopplung eine Ausnahme; eigentlich handelt es sich hier um ein A_6MX- bzw A_6MLX-Spinsystem.

Im Protonenspektrum der Verbindung 2.3 tritt für das Wasserstoffatom der Hydrazingruppe (H_N) ein 2.5 Hz breites Signal bei δ^1H = 2.92 ppm auf.

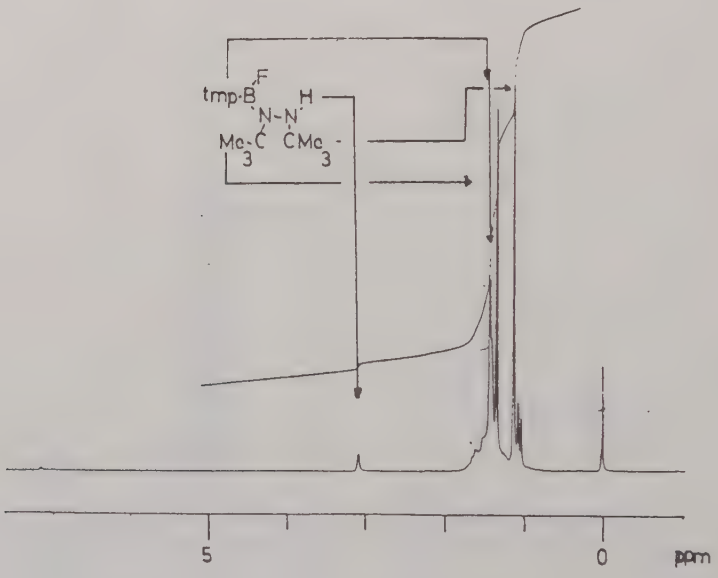


Abb. 2.3b ^1H-NMR-Spektrum von 2.3 (LM CD_2Cl_2).

Die Methylgruppen der tmp-Reste liefern für 2.1a und 2.1b je zwei Signale, während man in 2.3 und 2.1c nur noch ein etwas verbreitertes antrifft. Das deutet auf die gehinderte Rotation des tmp-Restes um die BN-Bindung hin, wie sie schon aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum er-

sichtlich wurde. In 2.1a und 2.1b ist diese Barriere groß genug, um bei Raumtemperatur (Meßtemperatur 27 -28°C) zwei scharfe Signale zu liefern, wogegen in 2.1c und 2.3 wegen des geringeren Platzbedarfes der Fluoratome diese nur noch in einer Linienverbreiterung der Signale sichtbar wird.

Die Zuordnung der Spinsysteme ist anhand der Kopplungskonstanten und der Multiplizitäten leicht möglich.
Die ^{1}H-chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten lassen sich der Tabelle 2.2 entnehmen.
In freiem Diisopropylhydrazin ist das Proton der Isopropylgruppe mit δ^1H = 2.65 ppm gegenüber den Wasserstoffkernen an C_β in 2.1a,b,c (δ^1H: 2.1a: 4.40 ppm, 2.1b: 3.85 ppm, 2.1c: 3.95 ppm) deutlich besser abgeschirmt. Hier wird die Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Hydrazinsubstituenten durch das Bor erkennbar. Die Abschirmung des Protons H_N (δ^1H = 2.65 ppm) ist in Diisopropylhydrazin ebenfalls besser (δ^1H: 2.1a: 3.66 ppm, 2.1b: 3.85 ppm, 2.1c: 3.13 ppm).

2.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Banden für die BX- bzw BN_2- Schwingungen sollten durch ihre üblicherweise "charakteristische" Bandenlage zuzuordnen sein. In Tabelle 2.3 sind diese und die entsprechenden Banden einiger bekannter Vergleichsverbindungen aufgeführt.

In den IR-Spektren von 2.1c und 2.3 findet man anstatt einer scharfen Bande für die NH-Schwingung bei 3310 cm^{-1} bzw. 3350 cm^{-1} jeweils einen Bauch, den man auf eine Wasserstoffbrückenbindung zurückführen könnte.

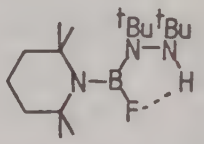


Abb. 2.4 Mögliche H-F-Wasserstoff-Brückenbildung in 2.1c bzw 2.3

Die Zuordnung der BN_2-Banden erfolgte jeweils durch die um 15 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschobene ^{10}B-Isotopenschulter. Darüber hinaus sind in den Spektren der Verbindungen 2.1 bei

1320 cm^{-1}, 1335 cm^{-1}, 1350 cm^{-1}, 1365 cm^{-1}, 1380 cm^{-1}

Banden zu finden, die den ν_s-Schwingungen der Methylreste der Isopropylgruppe zugeordnet werden müssen[40]. Dies gilt auch für Bandengruppen zwischen 1110 cm^{-1} und 1175 cm^{-1}, die man als Gerüstschwingungen der Isopropylgruppen ansieht[41].

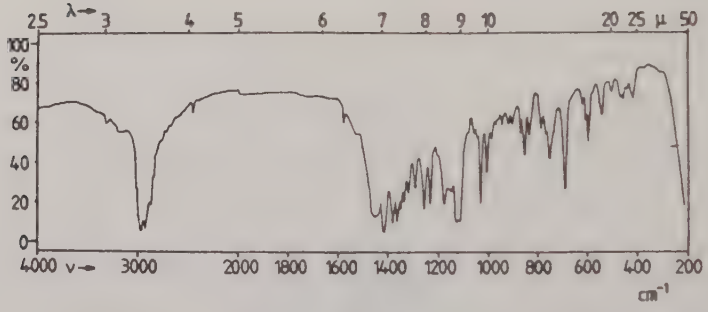
Die BF-Banden bei 1128 cm^{-1} im Spektrum von 2.3 und bei 1130 cm^{-1} im Falle von 2.1c stehen mit Ergebnissen von H. Nöth und H. Vahrenkamp in guter Übereinstimmung[38].

	2.1a	2.1b	2.1c	2.3	R=Me	R=Et	X=Cl	X=Br	R=^{i}Pr
					tmp-BBrNR$_2$		X-B(NMe$_2$)		Cl-BNR
Lit:					37)		38)		39)
ν-BX	775	541	1130	1128	548	552	898	867	772
ν_s-BN$_2$	1260	1260	1275	1210	1300	1278	1401	1400	--
ν_a-BN$_2$	1408	1415	1455	1500	1520	1490	1539	1536	1475
ν-NH	3310	3309	3310	3350	--	--	--	--	--
δ-NH	1580	1580	--	--	--	--	--	--	--
ν-NN	1032	1032	1055	--	--	--	--	--	--
ν-NC	1008	1008	1015	--	--	--	--	--	--

Tabelle 2.3 Vergleich einiger IR-Banden von 2.1a, 2.1b, 2.1c und 2.3 mit anderen Bis(dialkylamino)halogenboranen

Die IR-Spektren von 2.1b und 2.1c werden in Abb 2.5, das von 2.1a in Abb 2.8, und das von 2.3 in Abb 2.9 gezeigt.

a)



b)

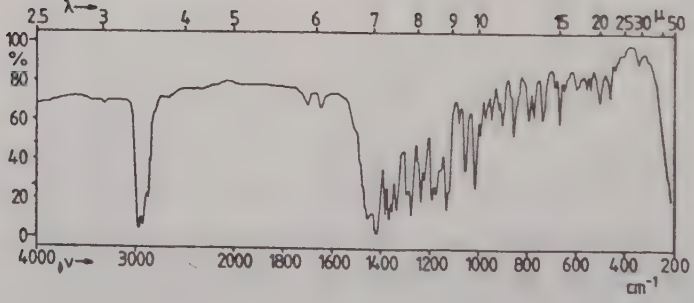


Abb 2.5 IR-Spektren von a) 2.1b
b) 2.1c

2.2.4 Massenspektroskopische Untersuchungen

In den Spektren der Verbindungen 2.1 und 2.3 tritt jeweils der Molekülpeak auf; die gefundenen Isotopenmuster stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten.

Die 70 eV-Spektren werden bei niedrigen Massenzahlen erwartungsgemäß von Schlüsselbruchstücken bestimmt, die von den Isopropyl- bzw ^{t}Butyl-Resten bzw dem Tetramethylpiperidino-Rest stammen. Sie sind in der Tabelle 2.4 aufgeführt.

m/z	41	43	55	56	57	58	69	109	126
2.1a	33	42	16	29	14	13	100	32	16
2.1b	83	56	18	17	12	40	100	12	40
2.1c	36	30	21	24	14	53	60	14	100
2.3	76	26	25	28	95	76	97	17	100

Die Massenzahlen können sein:

41: C_3H_5 43: C_3H_7 55: NC_3H_5

56: C_4H_8 57: C_4H_9, NC_3H_7 58: NC_3H_8

69: $\dot{N}C_4H_7$ 109: NC_7H_{12} 126: NC_8H_{15}

Azirin-kation tmp-30 tmp-15

Tabelle 2.4 Schlüsselbruchstücke von 2.1 und 2.3.

		2.1a			2.1b			2.1c	
Halogen(X)		X=Cl			X=Br			X=F	
Bruchstück	m/z	15eV	70eV	m/z	15eV	70eV	m/z	15eV	70eV
$(M)^+$	301	94%	17%	346	100%	18%	285	40%	18%
$(M-15)^+$	286	88%	50%	331	35%	55%	270	28%	48%
$(M-X)^+$	266	5%	2%	266	38%	14%	266	--	--
$(M-43)^+$	258	33%	2%	303	10%	5%	242	--	1%
$(M-X-15)^+$	251	--	--	251	11%	18%	251	--	--
$(M-58)^+$	243	7%	2%	288	10%	3%	228	--	--
$(M-Hydr)^+$	186	5%	7%	231	--	8%	170	3%	6%
$(M-tmp)^+$	161	100%	45%	206	63%	60%	145	19%	26%
$(tmp-15)^+$	126		16%	126		40%	126	100%	100%

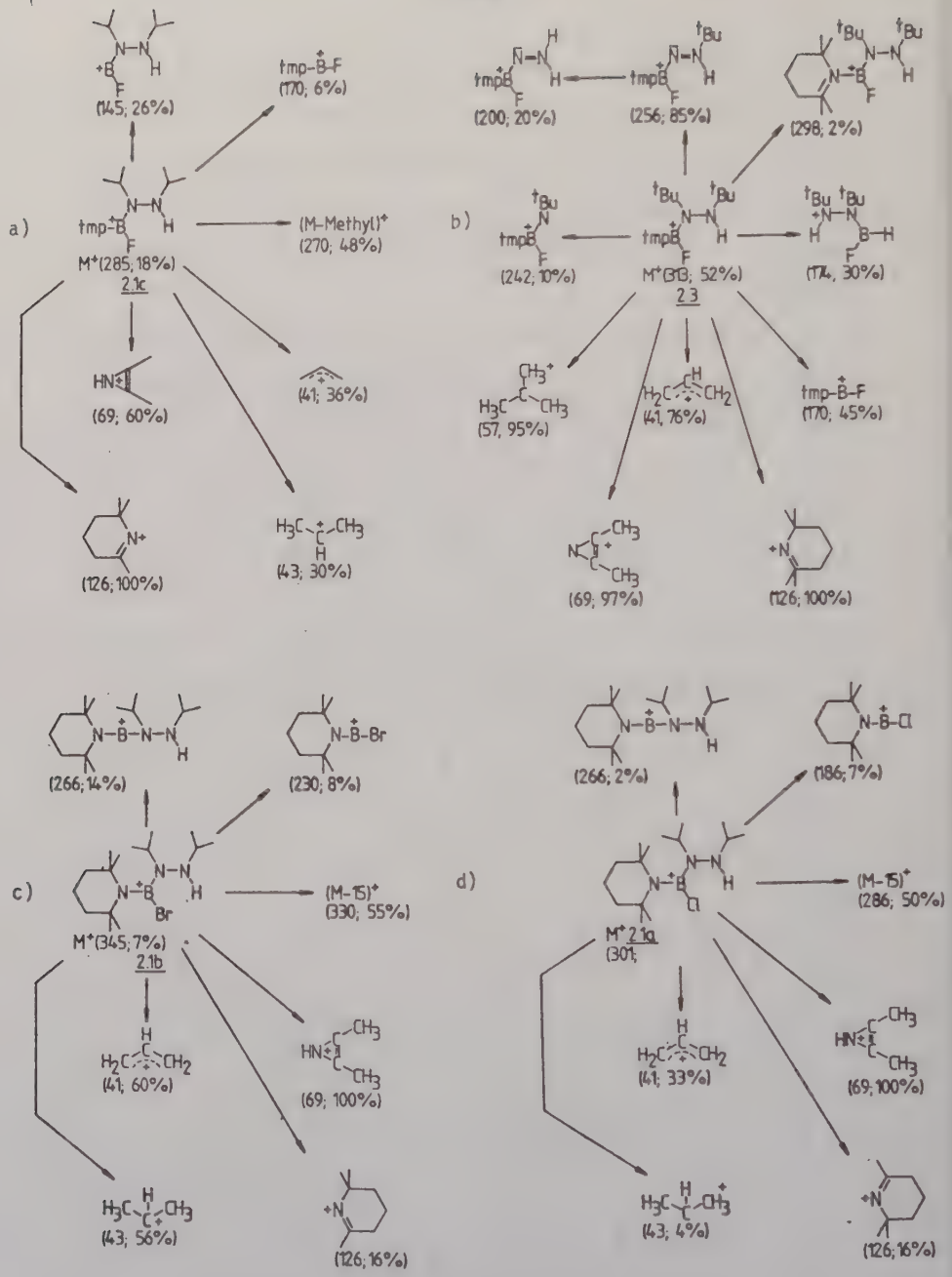
Tabelle 2.1 Bruchstücke der 15 bzw 20 eV- und 70 eV-Massensprektren von 2.1a, 2.1b und 2.1c (isotopenbereinigt).

Die Massenzahl m/z = 69 wird in den Spektren für 2.1a und 2.1b erwartungsgemäß mit einer Intensität von 100% registriert[35)37)]. Dieses Fragment entspricht dem 2,3-Dimethylazirin-Radikalkation. In den Spektren von 2.1c und 2.3 findet man hingegen den Peak mit der Massenzahl m/z = 126, das Trimethylpiperidino-Radikalkation (tmp-Me), als Basispeak.

In den Zerfallsreihen der Moleküle 2.1a und 2.1b treten jeweils die Bruchstücke $(M\text{-Hal})^+$ auf. Dabei ist dieses Fragment im Spektrum von 2.1b vergleichsweise siebenmal so intensiv vertreten wie im MS-Spektrum von 2.1a. In den Spektren von 2.1c und 2.3 findet man hingegen das Bruchstück $(M\text{-F})^+$ nicht.

In keinem der Spektren findet man Hinweise auf eine HX-Eliminierung.

Die Tabelle 2.5 enthält einige wichtige Bruchstücke der Verbindungen 2.1. Die Fragmentierungsschemata sind in Schema 2.2 abgebildet.



Schema 2.2 Fragmentierung im 70eV-Massenspektrum

a) 2.1c b) 2.3 c) 2.1b d) 2.1a

2.3 Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-bis(isopropylamino)-boran, 2.4a

2.3.1 Darstellung

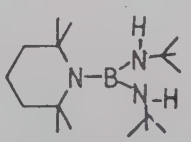
Die Verbindung 2.4a wurde aus zwei Gründen dargestellt. Zum ersten ist sie unumgänglich als Vergleichsmolekül mit dem BN_2-Dreiring, zum anderen sollte sie als Vorstufe für diesen (über den Weg der oxidativen NN-Bindungsbildung) dienen. Ihre Synthese nach (2.7) entspricht der üblichen Darstellung sperriger Aminoborane[35] und soll hier nicht näher beschrieben werden.

(2.7)

2.4a

2.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen.

Die NMR-Spekten von 2.4a entsprechen der angenommenen Konstitution und sind mit Tris(amino)boranen vergleichbar. Die Daten von 2.4a und tmp-B(NtBuH)$_2$, 2.4b[35] sind in Tabelle 2.6 aufgeführt.



2.4b

		2.4a	2.4b
$\delta^{11}B$		25.4	24.5
$\delta^{13}C$	$C_{1/5}$	50.8	51.1
	$C_{6/7}$	34.4	33.0 (breit)
		29.2	
	$C_{2/4}$	41.9	40.1
	C_3	19.2	19.4
	$\underline{C}\text{-}R_3$*)	42.1	47 (breit)
	$C(\underline{C}H_3)$*)	26.7	29.6 (breit)
$\delta^{1}H$	N-H	1.90	2.20 (breit)
	C-H	3.37 a)	--
	$C\text{-}C\underline{H}_3$	1.00	1.28
	CH_3-tmp	1.20	1.22
	CH_2-tmp	1.40	1.6 (breit)

Tabelle 2.6 NMR-spektroskopische Daten von tmp-$B(N^iprH)_2$, 2.4a und tmp-$B(N^tbuH)_2$, 2.4b[35].

a) $|^3J(^1H^1H)|$ = 6.1 Hz

LM: ^1H-Spektren: CH_2Cl_2/CD_2Cl_2;
^{11}B- und ^{13}C-Spektren: C_6D_6

*)in 2.4a: R = ^{i}Propylrest;
in 2.4b: R = ^{t}Butylrest.

2.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Die wichtigsten Bandenlagen der Verbindungen 2.4a und 2.4b sind in Tabelle 2.7 zusammengestellt.

	2.4a	2.4b
ν_s-BN_2	1485	1502
ν_a-BN_2	1235	1235
C-Gerüst*)	1130	1130
	1170	1170
ν-CN	1020	1015

Abb 2.8 Ausgewählte IR-Banden von 2.4a und 2.4b[32] in (cm^{-1})

*) Entspricht den ^{t}Bu- bzw ^{i}Pr-Gerüstschwingungen[41].

Die BN_2-Banden weisen eine um 15 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschobenen ^{10}B-Isotopenschulter auf.

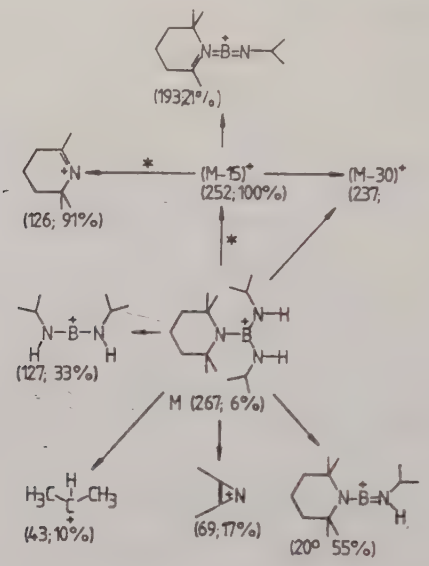
Die IR-Spektren werden in der Abb 2.8 (2.4a) gezeigt.

2.3.4 Massenspektroskopische Untersuchung

Das 15eV-Massenspektrum von 2.4a liefert nur zwei Peaks; das Molekül-Ion (m/z = 267, 33%) und das $(M-15)^+$-Ion (m/z = 252, 100%).

Der Zerfall des Moleküls läßt sich im 70eV-Spektrum studieren. Bei niedrigen Massenzahlen treten die unter 2.1.4 beschriebenen Schlüs-

selbruchstücke der Isopropyl-Reste auf. Ferner findet man charakteristische Fragmente des tmp-Rings bei m/z = 69 (17%) und m/z = 126 (91%) in Übereinstimmung mit Beobachtungen von R. Staudigl[37].



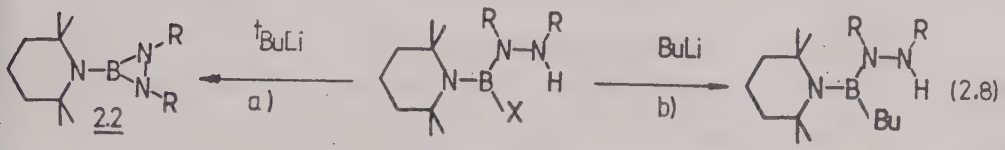
Schema 2.3 Zerfallsschema von 2.4a im 70eV-Massenspektrum (Massenzahlen beziehen sich auf ^{11}B) (*) Sicherung durch einen metastabilen Übergang.

Basispeak bei 70eV Ionisationsenergie ist der $(M-15)^+$. Die Methylabspaltung ist durch einen metastabilen Übergang gesichert. Aus $(M-15)^+$ wird ein weiteres Methylradikal abgespalten. Außerdem entsteht eine zweifach positiv geladene Spezies $(M-30)^{2+}$ m/z = 118.5. Neben dem mit 6% auftretenden Molekülpeak M^+ findet sich auch M^{2+} (m/z = 133.5). Ferner existieren die Bruchstücke $(M-NH^iPr)^+$ mit m/z = 209 (5.5%) und $(M-tmp)^+$ mit m/z = 127 (33%).

2.4 Der Ringschluß zum Diazaboririn

2.4.1 Synthese von 1,2-Di^{i}pr-3-tmp-1,2-diaza-3-boririn 2.2a und 1,2-Di^{t}bu-3-tmp-1,2-diaza-3-boririn 2.2b

Ausgehend von tmp-B(X)NR-NRH sollte die Abspaltung von HX mit einer geeigneten Base zum Ringschluß führen. Da Basen meist auch gute nukleophile Eigenschaften besitzen, könnte auch eine Substitution erfolgen (vgl. (2.8b).



2.2 (2.8)

So sind Carbanionen in Lithiumalkylen zwar starke Protonenakzeptoren, aber zugleich auch ausgezeichnete Nukleophile. Deshalb sollte eine möglichst sperrige Base angeboten werden, damit der Angriff am Bor gegenüber der Abstraktion des Wasserstoffatoms nicht zum Zuge kommt. Diese Eigenschaften kann man sowohl von Li^{t}Bu als auch von Litmp erwarten, doch kann mit dem Lithiumalkyl in homogener Phase gearbeitet werden während letzteres nur als Suspension eingesetzt werden könnte. Zudem wird das entstehende 2-Methylpropan irreversibel dem Gleichgewicht entzogen, da es bei Raumtemperatur gasförmig ist.

Die Reaktion wurde sowohl mit den Di^{i}propylhydrazinohalogenboranen 2.1 wie auch mit dem Di^{t}butylhydrazinofluorboran 2.3 mit Li^{t}Bu als Base durchgeführt. Es ist anzunehmen, daß zuerst nach (2.8a) durch

Deprotonierung das tmp-B(X)NRNRLi entsteht, das dann intramolekular LiX unter Ringschluß abspaltet. Die Kondensation könnte aber auch intermolekular erfolgen. Diese Möglichkeit zur Bildung von Derivaten des 1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborin wird im vorliegenden Fall aber nicht genutzt; die physikalisch-chemischen Daten sprechen nur für den BN_2-Dreiring 2.2. Dieses neue BN-System ist als 4π-Heterocyclus anzusehen.

Beide Derivate von 2.2 sind farblose, viskose Flüssigkeiten; 2.2a siedet bei 55-60°C/10^{-2} Torr und 2.2b bei 73-77°C/10^{-2} Torr.

Verwendet man als Base ^{n}Butyllithium, so tritt neben dem Dreiring 2.2a ($\delta^{11}B$ = 26.5 ppm) eine Verbindung mit $\delta^{11}B$ = 41.2 ppm auf (50%, Versuch 2.9). Dieser -Wert legt die Bildung eines Organylaminoborans gemäß (2.9a) nahe.

2.4.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

^{11}B-NMR-Spektren

Die ^{11}B-chemische Verschiebung von 2.2a liegt bei $\delta^{11}B$ = 26.5 ppm, die von 2.2b bei $\delta^{11}B$ = 28.1 ppm.

Dies überrascht nicht, da sie als Trisaminoborane anzusehen sind. In der Tabelle 2.8 sind die ^{11}B-NMR-Daten einiger verwandter und bekannter Borverbindungen gegenübergestellt.

Auffällig ist zunächst die schlechtere Abschirmung der Borkerne in 2.2 gegenüber den nichtcyclischen, "hydrierten" Molekülen 2.4a und 2.4b.

Verbindung	$\delta^{11}B$
$tmpB(N^{i}pr)_2$	26.5
$tmpB(N^{t}bu)_2$	28.1
$tmpB(N^{i}prH)_2$	25.4
$tmpB(N^{t}buH)_2$	24.5
$((CH_2NMe)_2BNMe_2$	26.5[11]
$CH_2(CH_2NMe)_2BNMe$	25.1[11]
$(Me_2NBNMeNMe)_2$	28.7[33]
$MeN(BNMe_2NMe)_2$	28.7[33]

Tabelle 2.8 ^{11}B-NMR-Daten von 2.2a und 2.2b sowie einiger Vergleichsverbindungen

In 2.4 können sich die Reste R = ^{i}pr bzw ^{t}bu trotz des zusätzlichen Raumbedarfs der Protonen am Stickstoff durch Rotation um die BN-Bindungen räumlich günstig anordnen.

Aus den Vergleichen mit den Fünf- und Sechsringen wird die Verdrillung um die N-N-Bindung deutlich, die zu einem Abschirmungsverlust gegenüber nichtcyclischen Trisaminoboranen führt. Das Tetrazadiborin liegt in der twist-Form vor, wodurch eine Oberlappung des freien Elektronenpaares der Ringstickstoffe mit den p_z-Orbitalen der Boratome erschwert wird, ebenso wie im Triazadiborolidin eine Verdrillung um die N-N-Bindung angenommen wird. Die carbocyclischen Diazaborolidine und Diazaborinane hingegen können ihr Ringgerüst so einstellen, daß eine BN-Wechselwirkung mit allen Stickstoffen wie bei den nichtcyclischen Aminoboranen möglich ist[43].

In der Differenz der ^{11}B-chemischen Verschiebung von 2.2a und 2.2b spiegelt sich der unterschiedliche Grad der Verdrillung der N-N-Bindung und somit das unterschiedliche Ausmaß der BN-π-Wechselwirkung in 2.2a und 2.2b wider.

^{1}H-NMR-Spektren

In 2.2a findet man die Signale für die ^{i}Propylgruppen, die sich einem A_6M-Spinsystem zuordnen lassen.

Der Mittelwert der chemischen Verschiebung für die A-Kerne beträgt δ^1H = 1.08 ppm.

Gegenüber den Ausgangsverbindungen 2.1a und 2.1b erfolgt eine bessere Abschirmung (^{i}Propylgruppe am borgebundenen Stickstoff, δ^1H = 1.13 ppm in beiden Fällen). In freiem Hydrazin hingegen sind diese Signale (δ^1H = 0.85 ppm) ebenso wie in der nicht-cyclischen Verbindung 2.4a (δ^1H = 1.00 ppm) bei höherem Feld zu finden.

Die Protonen der ^{t}Butylgruppe in 2.2b (δ^1H = 1.16 ppm) erfahren hingegen einen Abschirmungsgewinn gegenüber 2.4b (δ^1H = 1.28 ppm).

In 2.2b liefern die Methylgruppen der tmp-Reste zwei Signale, während in 2.2a für diese Gruppen nur ein Signal auftritt, das bei -40°C aufspaltet.

Die Protonen dieser Methylsubstituenten sind in 2.2a und 2.2b jeweils etwas stärker entschirmt als in den Vorstufen 2.1 und 2.3 (δ^1H= 0.04 bzw 0.03 ppm), wogegen die Signale für die ^{i}Propyl- bzw ^{t}Butyl-Reste verglichen mit 2.1 bzw 2.3 zu hohem Feld verschoben werden (R = ^{i}Pr: δ^1H= 0.05 ppm, R = ^{t}Bu δ^1H = 0,17 ppm).

Deshalb darf man annehmen, daß die BN-Wechselwirkung mit dem tmp-Rest in den Cyclen 2.2 besser ist als in den Hydrazinoboranen 2.1 und 2.3.

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten der Verbindungen 2.2a und 2.2b können

der Tabelle 2.9 entnommen werden.

		2.2a		2.2b
		RT	-40°C	
δ^1H	$H_{6/7}$	1.34	1.34	1.37
	"	-	1.53	1.46
	$H_{2/3/4}$	1.57	1.57	1.75
	H_{Me} a)	1.08 D	1.14 D	1.16
	"	-	1.28 D	-
	H_{iso}	3.28 S	3.28 S	-
$\delta^{13}C$	$C_{1/5}$	53.8+)	53.8	56.3
	$C_{6/7}$	32.3+)*)	31.5	31.2
	"		33.0	33.9
	$C_{2/4}$	39.8+)	39.9	37.8
	C_3	17.2+)	17.5	16.7
	C_{Me}	21.4+)*)	21.4	30.3
	"	24.6+)*)	24.6	-
	$C_{i/t}$	52.1+)	51.3	54.5

Tabelle 2.9 ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten von 2.2a und 2.2b. LM: CD_2Cl_2, +)LM: C_6D_6, *) verbreitert, Me = Methylgruppe des ^iPr- bzw ^tBu-Restes, i/t = $(Me)_2\underline{C}H$ bzw $(Me)_3\underline{C}$.

a) $|^3J\ (^1H^1H)| = 6.3$ Hz

^{13}C-NMR-Spektren

Oben erwähnte Wechselwirkung des tmp-Stickstoffs wird durch das ^{13}C-NMR-Spektrum bestatigt. So resultieren fur die $C_{1/5}$-Kohlenstoffe in 2.2a eine um 3 ppm stärkere Entschirmung als in 2.4a.

In 2.2b beträgt der Unterschied bezüglich 2.4b sogar 5 ppm, entsprechend der schwacheren π-Wechselwirkung der Hydrazinogruppe. Gegenüber der nicht-cyclischen Verbindung 2.4a beobachtet man eine beachtliche Entschirmung der sekundären Kohlenstoffe der ^{i}Propylgruppen um 10 ppm. Wir führen das auf den alpha-Effekt zurück, der durch die N-N-Bindungsbildung verursacht wird.

In 2.2b gilt ähnliches für die quartären Kohlenstoffe der ^{t}Butylgruppen. Gegenüber 2.4b ist eine Verschiebungsdifferenz von 7.5 ppm zu tiefem Feld festzustellen.

Eine Verbreiterung der ^{13}C-Signale der Methylgruppen des tmp-Substituenten in 2.2a sowie die Aufspaltung und Verbreiterung der Isopropyl-Methylreste können entweder auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die exocyclische BN-Bindung oder auf eine Inversionsbarriere der Hydrazinstickstoffe zurückgeführt werden. Bei -40°C schärfen die oben genannten Signale auf. Die Aufspaltung der ersteren beträgt 75 Hz, die der letzteren 182 Hz.

Die Resonanzen für die Kohlenstoffkerne $C_{1/5}$, $C_{2/4}$ des tmp-Substituenten sowie die sekundären Kohlenstoffkerne der ^{i}Propylgruppen (wie auch deren Protonensignale) sind hingegen bei Zimmertemperatur wie auch bei -40°C scharf unde spalten bei -40°C nicht auf. Somit entfällt eine Rotationsbehinderung um die BN-Bindung des tmp-Liganden. Die oben erwähnte Aufspaltung wird also durch eine Inversionsbarriere der Ringstickstoffatome verursacht.

Im Gegensatz dazu findet man in 2.2b für die tmp-Methylgruppen zwei scharfe Signale. Diese verbreitern sich auch beim Erhitzen auf 80°C nicht .

Abschätzung der Inversionsbarriere

Zur Verdeutlichung der sterischen Verhältnisse in 2.2a wurde die freie Aktivierungsenthalpie $G^{\#}$ für die Inversion abgeschätzt, wie Abb 2.6 veranschaulicht.

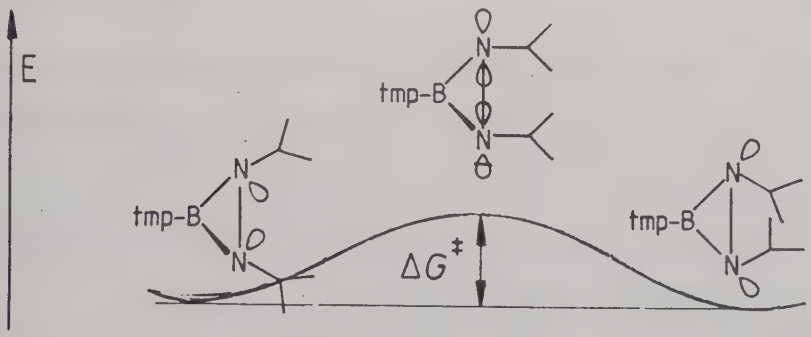


Abb 2.6 Inversion der Ringstickstoffatome in 2.2a

Die beiden Inversionsantipoden können deshalb kernresonanzspektroskopisch unterschieden werden, weil die tmp- wie auch die ^{i}Pr- Gruppe prochiral sind.

Der Wert $G^{\#}$ läßt sich über die EYRING-Gleichung für die Geschwindigkeit der Inversion berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante k läßt sich näherungsweise aus der Koaleszenztemperatur und der Differenz der aufgelösten Signale abschätzen[44].

Mit

$$\Delta G^{\ddagger} = R T_c \ln \frac{R T_c \sqrt{2}}{\pi N h |\nu_A - \nu_B|} \quad 21)45)$$

erhält man $G^{\#}$ zu 59.8 kJ/Mol **) (T_c = 23°C) aus den CH_3-Signalen der Isopropylgruppen. Analog dazu läßt sich für den tmp-Rest $G^{\#}$ zu 59.4 kJ/Mol *) (T_c = 23°C) abschatzen. Die Temperaturabhängigkeit der Protonensignale führt zu $G^{\#}$ = 60.6 kJ/Mol*) (T_c = 20°C). (Abb 2.7)

Eine Abschätzung der Inversionsbarriere für 2.2b konnte nicht durchgeführt werden, da, bedingt durch apparative Grenzen, eine Temperaturerhöhung über 80°C nicht möglich war. Selbst bei dieser Temperatur konnte für die Methyl-Signale der tmp-Gruppe noch keine Verbreiterung beobachtet werden. Dies ergibt eine untere Grenze der freien Aktivierungsenthalpie von 70 kJ/Mol.

Vergleichbar sind die hier erhaltenen Daten mit Ergebnissen, die an Diaziridonen erzielt wurden[46], denn die C=O-Gruppe ist mit B=N isoster. Die Abschätzung der Inversionsschwelle liefert für Di^{t}oktyldiaziridon $G^{\#}$ zu 66.9 kJ/Mol. Dieser Wert entspricht etwa dem für 2.2a bestimmten.

Ergänzend sei hier noch der Vergleich mit literaturbekannten Diaziridinen vorgenommen. A. Mannschreck und R. Radeglia[47] untersuchten die Inversionsbarrieren einer Reihe dieser Verbindungsklasse. Diese ist in einigen Fällen ausreichend hoch ($\geq$ 88 kJ/Mol), um die beiden

*) 200 MHz - Gerät, Bruker WP 200,

**) 90 MHz - Gerät, Jeol FX90

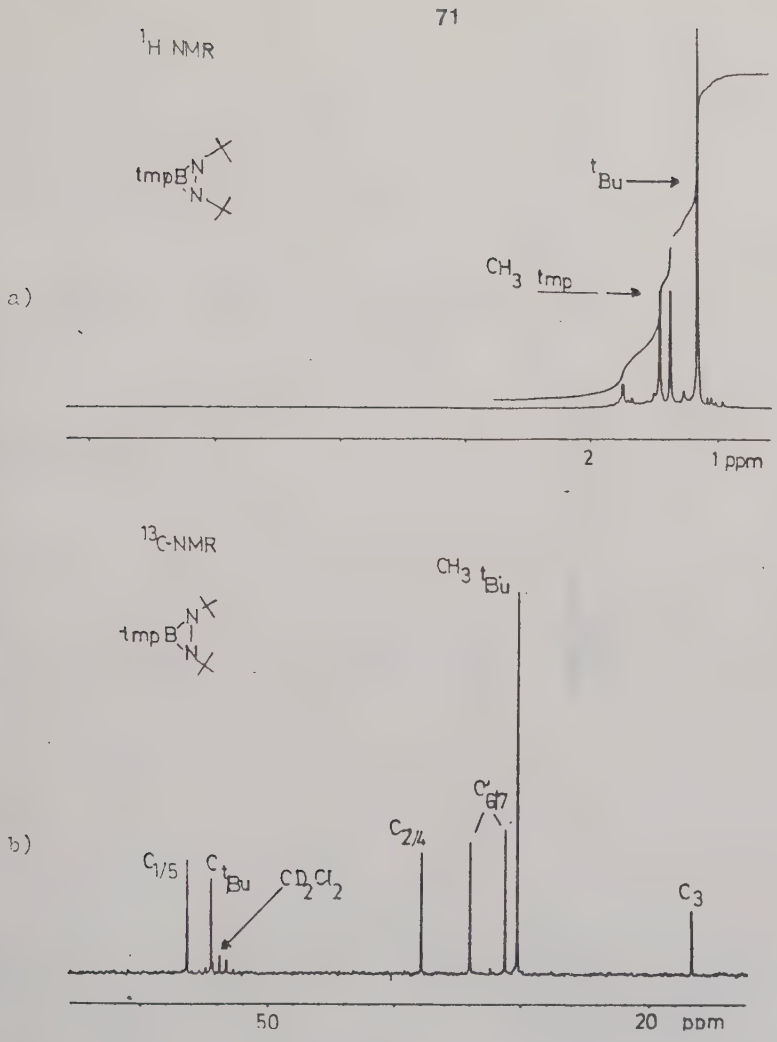
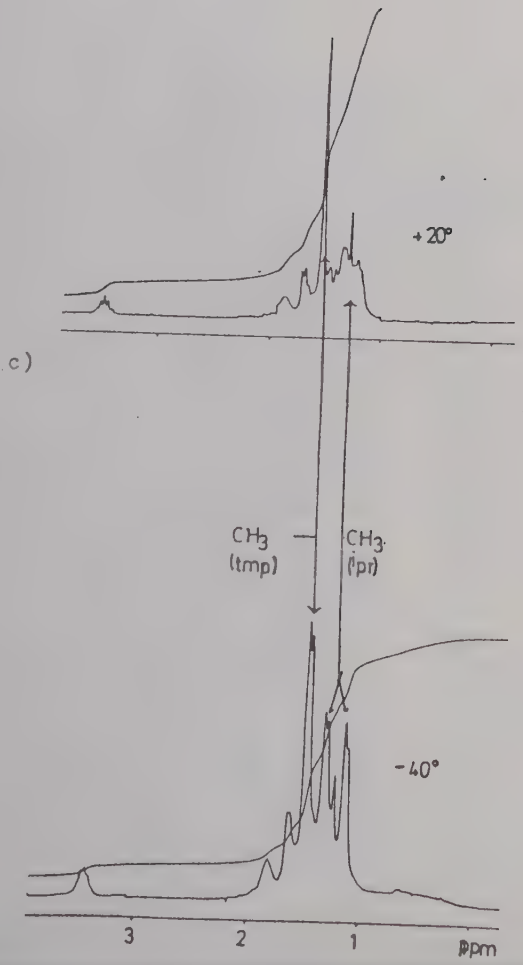
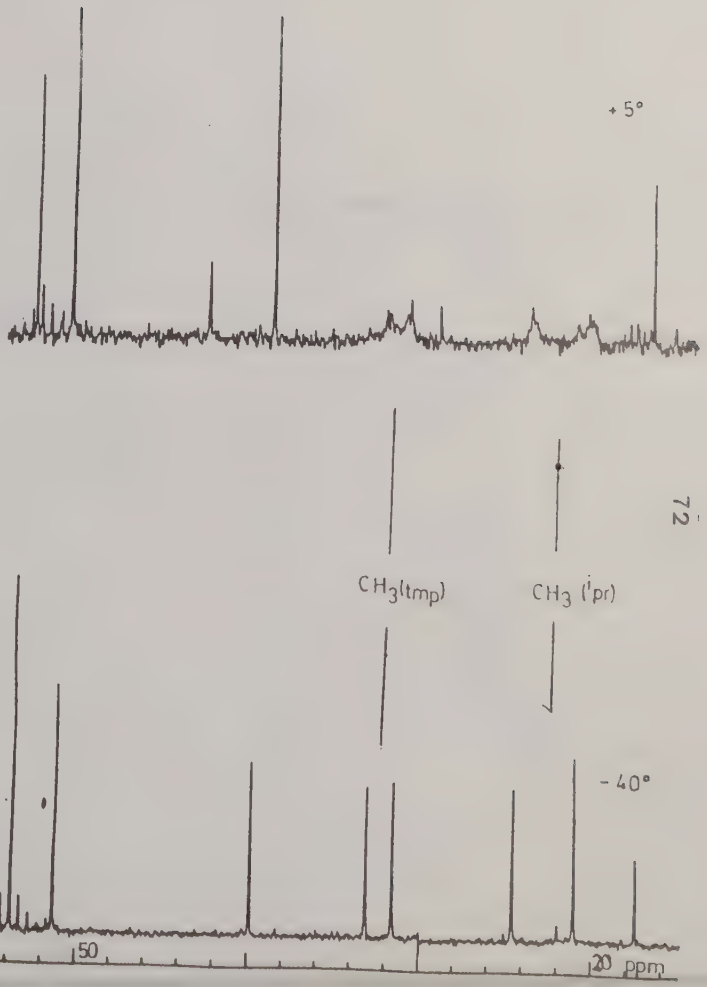


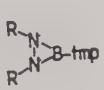
Abb 2.7 a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2.2b bei RT
b) ^{13}C-NMR-Spektrum von 2.2b bei RT
c) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2.2a bei -40°und +20°C.
d) ^{13}C-NMR-Spektrum von 2.2a bei -40°und + 5°C.


+20°
c)
CH3 (tmp)
CH3 (iPr)
-40°
3
2
1
ppm


+5°
d)
CH3(tmp)
CH3 (iPr)
-40°
50
20 ppm

Inversionsenantiomeren trennen zu können[48]. Sie bedienten sich auch der Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR) unter Ausnutzung des prochiralen Charakters der Gruppen am Stickstoff.

Eine Übersicht bringt Tabelle 2.10



R = Et	-	-	≥88 kJ/Mol[47b]
R = ^{i}Pr	-	-	
-	R = ^{t}Oc	-	66.9 kJ/Mol[46]
-	-	R = ^{i}Pr	59.8 kJ/Mol
-	-	R = ^{t}Bu	≥70 kJ/Mol

Tabelle 2.10 Inversionsbarrieren verschiedener stickstoffhaltiger Dreiringe.

Vergleich mit dem P_2B-Dreiring

Das hier erstmals beschriebene Diazaboracyclopropan-Derivat kann dem P-homologen Diphosphaborapropan-Derivat[49] $(^tBuP)_2BNR^1R^2$ zur Seite gestellt werden. Bei dieser Verbindung wurde die Inversionsbarriere am Phosphor nicht ermittelt, jedoch die Rotationsbarriere um die BN-Bindung $G^{\#}$ zu 107.0 kJ/Mol bestimmt.

Ein direkter Vergleich beider Verbindungsklassen ist aber nur mit Einschränkungen sinnvoll.

Der Winkel am Boratom im Phosphaboriren beträgt 72° und der am Phosphor 54°(PP = 222 pm, BP = 189 pm), wie der Röntgenstrukturanalyse zu entnehmen ist[50].

Aus den errechneten Abständen für die NN- und BN- Bindung (151 pm und 138 pm)[51] lassen sich die entsprechenden Winkel zu 66° bzw 57° bestimmen[52]. Vor allem aber ist die BP-π-Wechselwirkung bedeutend niedriger[53].

Beim Durchlaufen des Übergangszustandes (Abb 2.6) ist neben den sterischen Belangen der Substituenten an den Ringstickstoffatomen die BN-π-Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung. Weil diese Hilfestellung im Falle des Diphosphaborirens fehlt, ist die freie Aktivierungsenthalpie deutlich höher.

2.4.3 Infrarot-Spektroskopische Untersuchungen

Erwartungsgemäß führen die Verbindungen 2.2 zu bandenärmeren Spektren als die Verbindungen 2.1a,b,c, 2.3 und 2.4a,b. Beachtenswert ist, daß die entsprechende höchst-frequente BN_2-Bande, die in 2.1 bei etwa 1410 cm^{-1} und bei 2.4 bei etwa 1500 cm^{-1} liegt, nun zu höheren Wellenzahlen nach 1580 cm^{-1} in 2.2a bzw 1610 cm^{-1} in 2.2b verschoben wird (^{10}B-Isotopenschulter bei 1595 cm^{-1} bzw 1625 cm^{-1}; siehe Abb 2.8 und Abb 2.9).

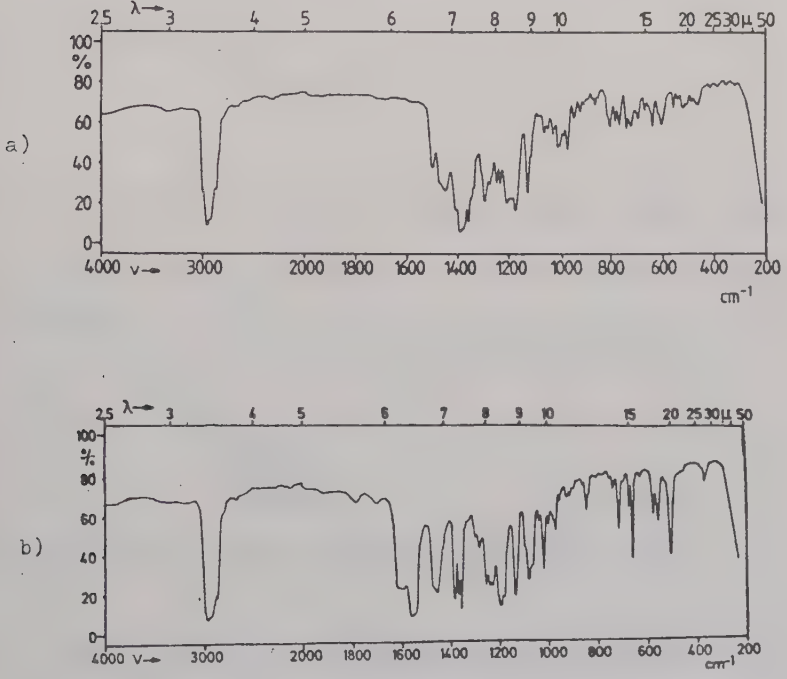
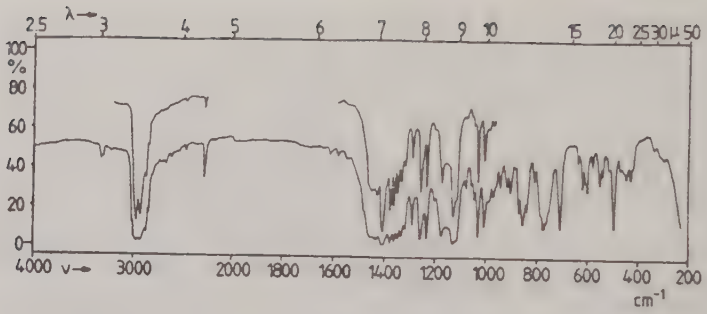
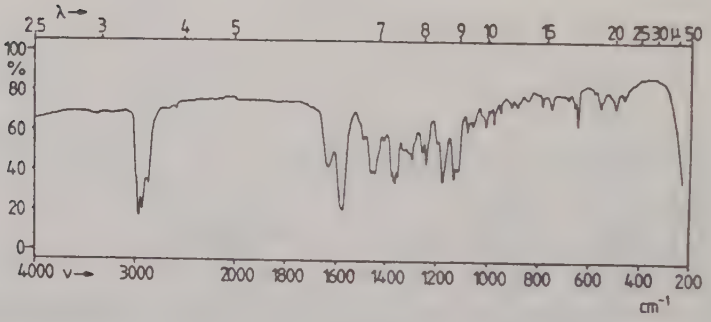


Abb Abb 2.8 IR-Spektren von a) 2.3
b) 2.2b

a)



b)



c)

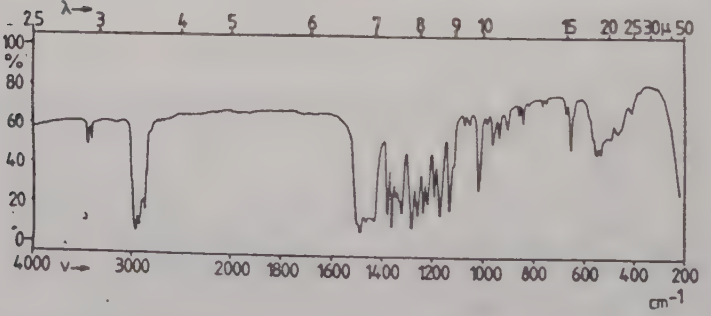


Abb 2.9 IR-Spektren von a) 2.1a b) 2.2a c) 2.4a

Dies stützt die Annahme, daß der tmp-Ring koplanar zur BN_2-Ebene steht und sich eine BN-Bindung hoher Bindungsordnung vom tmp-Stickstoff zum Bor ausbildet. Diese Bande ist charakteristisch für das vorliegende System. Zum Vergleich sei wieder das Diazacyclopropanon herangezogen. F.G. Green, J.C. Stowell und W.R. Bergmark[46] korrelierten die Lage der C=O-Bande der Ketone, Harnstoffe und Diaziridone wie folgt miteinander.

Ketone:	1710 cm^{-1}	2.4a	1485 cm^{-1}
		2.4b	1502 cm^{-1}
Harnstoffe:	1660-1695 cm^{-1}		
Diaziridone:	1855-1880 cm^{-1}	2.2a	1580 cm^{-1}
		2.2b	1610 cm^{-1}

Abb. 2.10 Vergleich der IR-Banden von 2.2, 2.4, mit Ketonen und Diaziridonen.

Die Verschiebung der C=O-Frequenz zu höheren Wellenzahlen in Diaziridonen wird auf eine Schwächung der CN-Wechselwirkung im Ring zurückgeführt. Im Falle der Diazaboririne 2.2a und 2.2b entspricht dies einer Stärkung der exocyclischen BN-π-Wechselwirkung.

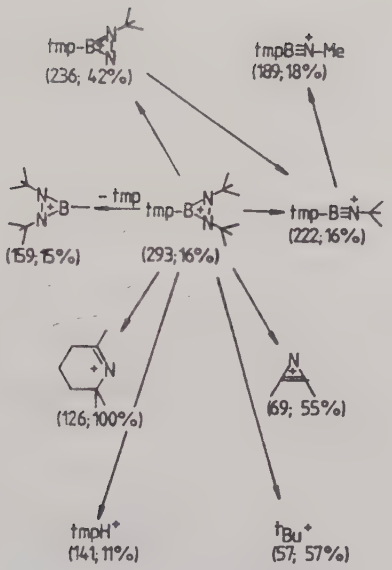
2.4.4 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die 70eV-MS von 2.2a und 2.2b weisen bei niedrigen Massenzahlen die Schlüsselbruchstücke der ^{i}Pr- bzw ^{t}Bu-Gruppen auf. Ferner findet man das Azirin-Radikal-Kation bei m/z = 69 (2.2a: 54%, 2.2b 55%). Basispeak im Spektrum von 2.2a ist das $(M-15)^+$-Fragment m/z = 250; im MS von 2.2b hingegen ist das $(tmp-15)^+$-Bruchstück der intensivste Peak. Der Molekül-Peak M^+ ist in beiden Spektren vertreten; in 2.2a (m/z = 265) mit 47% und in 2.2b (m/z = 293) mit 16 %. In 2.2b weist der $(M-^{t}Bu)^+$ (m/z = 236) eine relative Intensität von 42 % auf.

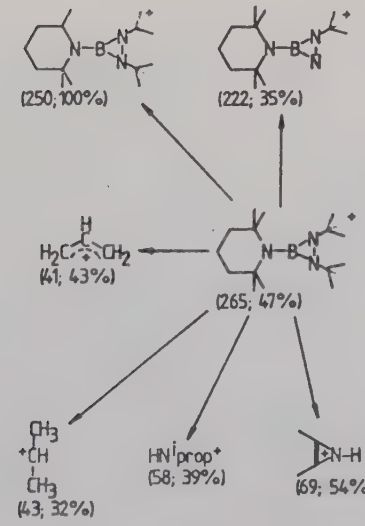
Der Zerfall der Moleküle wird in Schema 2.4 aufgezeigt.

Im 15eV-MS von 2.2a treten der M^+ (m/z = 265) mit 74%, der $(M-15)^+$ als Basispeak und im 20eV-MS von 2.2b der M^+ (m/z = 293) mit 30%, der $(M-^{t}Bu)^+$ (m/z = 236) mit 62 % auf. Diese signifikante Intensitätssteigerung gegenüber den 70eV-Spektren charakterisiert die leichte Oxidierbarkeit der beiden 4π-Systeme.

Ausdrücklich muß darauf hingewiesen werden, daß bei höheren Massenzahlen als die jeweiligen M^+ keine Peaks (etwa für die Dimeren von 2.2) gefunden werden. Da in den Spektren von Tetrazadiborin -Derivaten mit wenigen Ausnahmen der Molekülpeak zugleich auch Basispeak ist[33)43)], darf man erwarten, daß im Falle des Vorliegens von 2.2 als Dimeres der $2M^+$ (m/z = 530 bzw 586) zumindest mit geringer Intensität registriert werden müßte.



2.2b



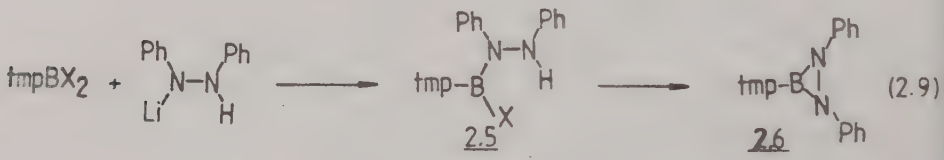
2.2a

Schema 2.4 Fragmentierung von 2.2a (unten) und 2.2b (oben) (70 eV).

2.5 Versuche zur Darstellung von Tetramethylpiperidino-(diphenylhydrazino)halogenboran 2.5 und Tetramethylpiperidino-(dimethylhydrazino)chlorboran 2.7

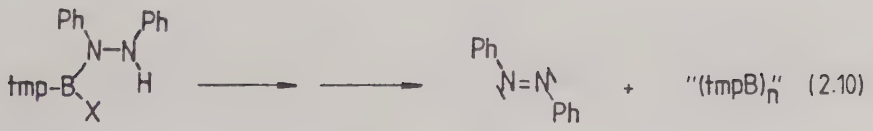
2.5.1 Darstellungsversuche von 2.5

Zur Gewinnung eines kristallinen Diazaboririn sollte das N,N'-Diphenyl-Derivat 2.5 nach (2.9) dargestellt werden. Als Ausgangsverbindungen dienten Hydrazobenzol und die Tetramethylpiperidinohalogenborane tmp-BF_2 und tmp-BCl_2.



(2.9)

Die Reaktion mit tmp-BF_2 lieferte im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 24.4 ppm, doch ließ sich die Verbindung nicht isolieren. Mit tmp-BCl_2 konnte nach 12 h Erhitzen mit dem lithiierten Hydrazobenzol und anschließender Destillation nur Azobenzol (identifiziert durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrenvergleich) gewonnen werden; der Destillationsrückstand zeigte im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 45 ppm. Somit muß eine Redoxreaktion nach (2.11) stattgefunden haben. (Beim Versuch, tmp-BBr_2 mit K/Na-Legierung zu reduzieren, lieferte die Reaktionslösung im ^{11}B-NMR-Spektrum ebenfalls ein Signal bei 45 ppm).

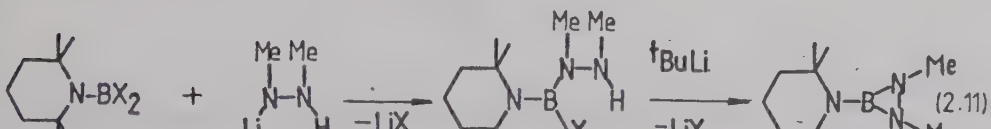


(2.10)

Die leichte Oxidierbarkeit des Hydrazobenzols ist bekannt[56]; in Handelsform ist es mit Azobenzol verunreinigt, das durch den Kontakt mit Luftsauerstoff entsteht. Da keiner der Umsätze mit den beiden Halogenoboranen zu 2.5 führte, wurde versucht, das 1,2-Diphenyl-1,2-diazaboririn 2.6 durch Umsetzung mit zweifach lithiiertem Hydrazobenzol in einem Schritt darzustellen. Die spektroskopische Untersuchung ergab, daß ebenfalls eine Redoxreaktion nach (2.10) stattgefunden hat.

2.5.2 Darstellungsversuch von 2.7

Um zu prüfen, in wieweit die Sperrigkeit der Reste R am Hydrazin das Entstehen des BN_2-Dreirings gegenüber der Bildung des B_2N_4-Sechsrings beeinflussen, sollte 3-Tetramethyl-1,2-dimethyl-1,2-Diaza-3-boririn 2.8 dargestellt werden. Dazu galt es nach (2.11) die entsprechende Vorstufe zu synthetisieren.



(2.11)

Ein kristallines Produkt (FP: 80 - 120°C) wurde mit 80%iger Ausbeute erhalten. Das ^{11}B-NMR-Spektrum dieses Produktes zeigte ein 270 Hz breites Signal bei $\delta^{11}B$ = 28.5 ppm. Seine ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wiesen auf mehr NMe-Gruppen als erwartet hin. Das Massenspektrum liefert bei m/z = 418 den Basispeak und bei m/z = 313 ein Ion mit der relativen Intensität von 35%. Diese Massenzahlen entsprechen den Tetrazadiborin-Derivaten 2.9 und 2.10.

Die dafür berechneten Isotopenmuster sind mit den gefundenen gut in Einklang zu bringen.

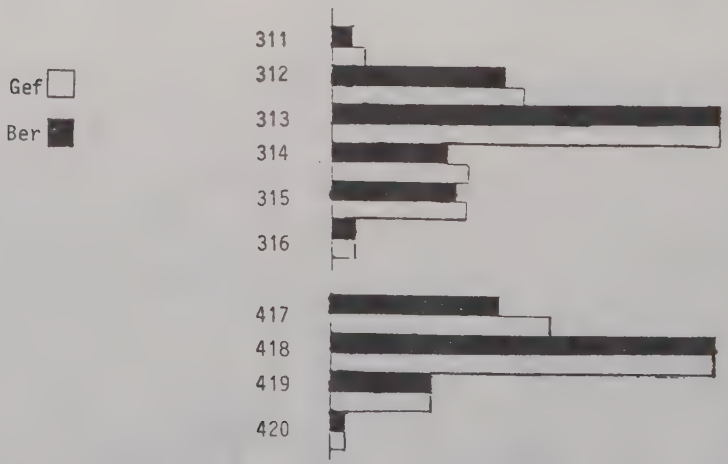
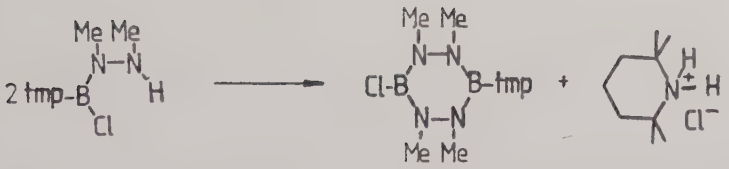


Abb. 2.10 Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von 2.9 und 2.10.

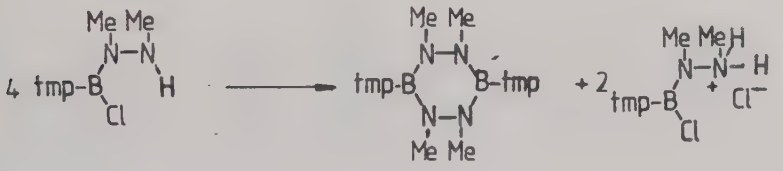
Unter Reaktion mit sich selbst könnte 2.7 nach (2.12) und (2.13) zu 2.9 und 2.10 führen.



(2.12)

2.9

Damit konnte gezeigt werden, daß für die Ausbildung eines Diazaboririn Methylsubstituenten an den Ringstickstoffen zu wenig sperrig sind, um den intramolekularen Ringschluß nach (2.11) zu erzwingen.

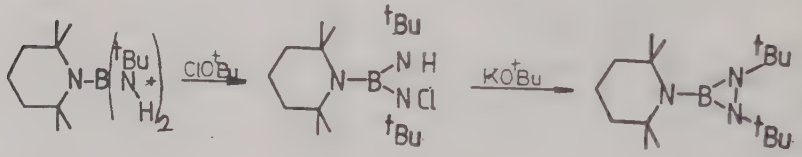


(2.13)

2.10

2.6 Versuche zur Darstellung eines Diazaboririn durch Oxidation eines Diaminoborans

Der in Schema 2.1 skizzierte Weg zum Diazaboririns durch oxidativen NN-Bindungsaufbau verlief erfolglos. Nachstehend sollen die dabei erhaltenen Ergebnisse kurz kommentiert werden. Diaziridone erhält man durch Oxidation des Harnstoffs $O=C(NRH)_2$ mit ^{t}Butylhypochlorit[46], gefolgt von einer Umsetzung mit Kalium^{t}butylat. Die Übertragung dieser Reaktion auf tmp-B(NH^tBu) sollte gemäß (2.14) verlaufen.



(2.14)

Die destillative Aufarbeitung ergab zwar 30% eines vermeintlichen Produktes, das sich jedoch bei der Analyse als Edukt erwies. Ein Oxidationsprodukt ließ sich nicht fassen.

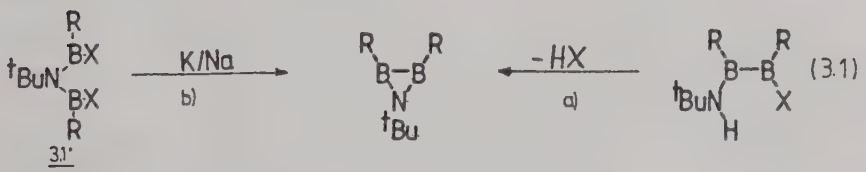
Untersucht wurde auch die Oxidation des Stickstoffs mit N-Bromsuccinimid (NBS)[36] in CCl_4. Wiederum wurde nur Edukt (50%) isoliert.

Da die Sperrigkeit der ^{t}Butylgruppe eine der Ursachen für einen unübersichtlichen Reaktionsverlauf sein könnte, wurde tmp-B(N^iprH)$_2$ eingesetzt. Aber auch mit dieser Verbindung gelang der oxidative Ringschluß nicht.

3. Der BBN - Dreiring

3.1 Einleitung und allgemeine Darstellungsmethoden.

Im Kapitel 2 wurde über Darstellung und spektroskopische Eigenschaften eines Diazaboririns berichtet. Nun wird der Weg zum element-inversen System, dem 2π-Hückelaromaten Azadiboririn beschrieben.
Grundsätzlich existieren zwei Möglichkeiten um ein Azadiboririn-System zu erhalten. Zum einen geht man von einer Diborverbindung aus und schließt den Ring nach Gleichung (3.1a); zum anderen erhält man den Ring durch Enthalogenierung eines Diborrylamindihalogenids mit einer Kalium-Natrium-Legierung[59] nach (3.1b).
Der Weg (3.1b) erfordert ein geeignetes Diborylamin; Versuche, das Diborylamin 3.1'' zu reduzieren, schlugen fehl[60].



3.1'

Dieses "negative" Ergebnis muß jedoch den Weg (3.1b) nicht prinzipiell ausschließen, denn es mißlangen häufig Reduktionsversuche mit Organylhalogenboranen mit zum Boratom α-ständigem Proton, wie es bei den Methylaminohalogenboranen der Fall ist.[61]

3.1''

So kam nur die ^{t}Butyl-Gruppe oder ein Aminosubstituent in Frage, der die zur Bildung eines kleinen Rings notwendige Raumerfüllung hat. Über diese Eigenschaften verfügt erneut der 2,2,6,6-Tetramethylaminopiperidino-Rest. Das entsprechende Dihalogenboran ist leicht zugänglich[62]. Es bietet sich der Weg (3.3) zur Synthese einer Verbindung 3.1 an:

$$^{t}BuN(SiMe_3)_2 + 2\ tmpBX_2 \longrightarrow (tmpBX)_2N^{t}Bu + 2\ X\text{-}SiMe_3 \quad (3.3)$$

Die Silazanspaltung[63] ist zwar sehr wichtig, hat aber ihre Grenzen bei sperrigen Silazanen oder Aminoborhalogeniden. Aus diesen Gründen wurde versucht, 3.1 durch Haloborierung des Aminoiminoborans tmp-BN^{t}Bu gemäß (3.4) zugewinnen.

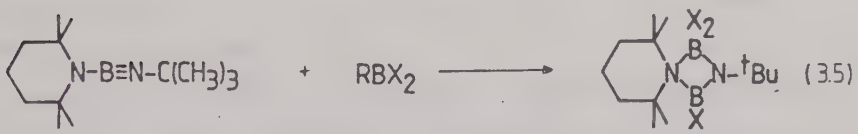
$$tmpB{\equiv}N^{t}Bu + tmpBX_2 \longrightarrow (tmpBX)_2N^{t}Bu \quad (3.4)$$

X=Cl: 3.1
X=Br: 3.2

3.2 Bis(2,2 6,6 -tetramethylpiperidinohalogenoboryl)-^{t}butylamin, 3.1'

3.2.1 Darstellung

Die Umsetzung nach (3.4) liefert mit tmp-BX_2 (X = Cl; Br) problemlos die Bis(tetramethylhalogenoboryl)^{t}butylamine. Im Gegensatz zur Haloborierung mit $BHal_3$ unterbleibt jedoch ein Ringschluß nach (3.5)[62]. Den Beleg bringt ein ^{11}B-NMR-Spektrum (siehe 3.2.2).



(3.5)

Sterische und elektronische Gründe sind für das Ausbleiben des Ringschlußes verantwortlich. Die Haloborierung von tmp-BN^{t}Bu mit tmp-BCl_2 verlief schneller als mit tmp-BBr_2. Da bei der Darstellung der Diborylamine oft auch Borazine entstehen, nimmt man an, daß Diborylamine nur kinetisch stabile Zwischenstufen sind[64].

Die neu dargestellten Diborylamine 3.1 und 3.2 zeigen keine Neigung zur Borazin-Bildung. Grund dafür sind ihre sehr sperrigen Substituenten.

3.2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

^{11}B-NMR-Spektren

Obwohl man der Gruppe der Diborylamine intensive Untersuchungen widmete, sind Diborylamine des Typs $RN(BHalNR'_2)_2$ noch kaum untersucht. Beschrieben sind die Verbindungen $(^tBuBX)_2N^tBu$ mit X = Cl, Br[65], doch sind die kernresonanzspektroskopischen Daten nicht bekannt.

Wie Tabelle 3.1 zeigt, sind die Diborylamine 3.1 und 3.2 mit Aminodihalogenboranen besser vergleichbar als mit Diaminohalogenboranen. Ursache dafür dürfte sein, daß aus sterischen Gründen eine koplanare Einstellung des Gerüstes $(C_2N(X)B)NC$, die eine optimale BN- -Wechselwirkung erlauben würde, nicht möglich ist. Daher beschränkt sich diese auf eine einzige BN-Bindung.

	$\delta^{11}B$			$\delta^{11}B$
$(ClBtmp)_2N^tBu$	31.2	3.1	$(BrBMe)_2NSiMe_3$	50.9[33]
tmp-BCl_2	33.0		$(ClBMe)_2NSiMe_3$	52.8[33]
$(BrBtmp)_2N^tBu$	29.3	3.2	Cl_2BNMe_2	30.8[29]
tmp-BBr_2	27.2		Br_2BNMe_2	25.8[29]
$Me_2NB\begin{matrix}Br\\MeBBr\end{matrix}NSiMe_3$	30.5[67]		$ClB(NMe_2$	27.9[29]
			$BrB(NMe_2$	27.6[29]

Tabelle 3.1 ^{11}B-NMR-Daten von 3.1 und 3.2 im Vergleich mit anderen Diborylaminen und Halogenboranen.

^{1}H-NMR-Spektrum

Das Protonenresonanzspektrum von 3.1 liefert für die ^{t}Butylgruppe ein scharfes Signal bei 1.62 ppm. Diese zu hoher Frequenz verschobenen Signallage zeugt von der Wechselwirkung des freien Elektronenpaars mit den p_z-Orbitalen der beiden Boratome. Sie wird aber auch durch die Nachbarschaft der beiden Chlor-Atome verursacht. Wie die Verbreiterung der Signale für die Methylgruppen der Tetrametylpiperidinoreste belegt, ist die Rotation um ihre BN-Bindung bei Raumtemperatur gehindert, doch muß eine Einschränkung der freien Drehbarkeit um die zentrale BN-Bindung auf Grund der sperrigen Liganden in Betracht gezogen werden.

Die Methylenprotonen des tmp-Rings werden, wie oft beobachtet, nicht aufgelöst; sie liegen unter den anderen Signalen als breiter Berg. Innerhalb der Grenzen der Auflösung stimmt das gemessene Verhältnis der Protonen mit dem erwarteten überein. Das Protonenspektrum des untersuchten Produkts zeigt, daß die Verbindung mit etwas dimerem Aminoiminoboran verunreinigt ist (*).

	$(tmpBCl)_2N^tBu$	$(tmpBN^tBu)_2$	$(tmpB)_2N^tBu$
δ^1H	1.62	1.45	1.49

Tabelle 3.2: ^{1}H-NMR-chemische Verschiebung der ^{t}Butylgruppe im Vergleich

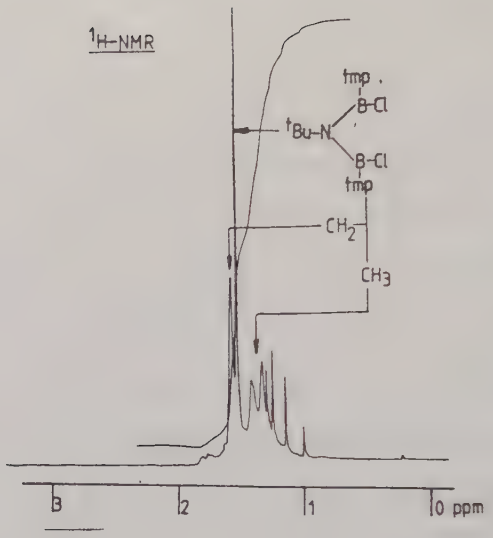


Abb. 3.1 Protonenspektrum von 3.1

^{13}C-NMR-Spektrum

Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 3.1 weist für den quarternären Kohlenstoff der ^{t}Butylgruppe eine chemische Verschiebung von 56.2 ppm auf. Diese relativ starke Entschirmung (im Vergleich mit dem dimeren Aminoiminoboran $\delta^{13}C$ = 49.3 ppm) führen wir auf den Diborylcharakter von 3.1 und die Nachbarschaft der Halogen-Atome zurück.

$\delta^{13}C$	$\underline{C}(CH_3)_3$	$C_{6/7}$	LM
$(tmpBCl)_2N^tBu$ 3.1	56.2	56.2	CD_2Cl_2
$(tmpBBr)_2N^tBu$ 3.2	51.6	57.4	C_6D_6
$tmpB{=}N^tBu$	48.3	51.3	C_6D_6
$(tmpBN^tBu)_2$	49.3	51.7	C_6D_6
$(tmpB)_2N^tBu$ 3.3	57.2	52.5	C_6D_6
$tmpBCl_2$	--	56.6	C_6D_6

Tabelle 3.3 Vergleich der Lage der ^tBu-Kohlenstoffs in verschiedenen Verbindungen

Der Vergleich der Methylkohlenstoffkerne der tmp-Gruppen in 3.1 (bzw 3.2) und tmp-BCL_2 weist auf die Verwandtschaft der beiden Molekülverbindungen hin (vgl. Tab 3.3).

Bei Raumtemperatur beobachtet man eine Verbreiterung aller ^{13}C-NMR-Signale des tmp-Rings. Würde es sich ausschließlich um eine Rotationsbehinderung um die terminale BN-Bindung des Moleküls handeln, so müßte der Kohlenstoffkern C_3 ein scharfes Signal liefern. Da das nicht der Fall ist, muß auch eine Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit um die zentrale BN-Bindung vorliegen. Ob die Rotation um die terminalen BN-Bindungen auch beeinträchtigt werden, ist aus den vorliegenden Daten nicht ersichtlich.

	$\delta^{13}C$	$\delta^{1}H$
$C_{1/5}$	56.2*)	---
$C_{2/4}$	39.0*)/38.3*)	1.6
C_3	17.2*)	---
$C_{6/7}$	33.0*)/32.5*)	1.57*)/1.54*)
N-$\underline{C}Me_3$	56.2	---
N-C$\underline{Me}_3$	h32.9	1.62

Tabelle 3.4 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten von 3.1
Lösungsmittel: CD_2Cl_2
*)Diese Signale sind bei Raumtemperatur verbreitert.

3.2.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Im Schwingungsspektrum tritt bei 1460cm^{-1} die BN-Valenzschwingung auf, die man leicht an der ^{10}B-Isotopenschulter erkennen kann. Sie liegt im Bereich der sperrigen Diorganylaminoborane wie z. B. das Bis(diisopropylamin)chlorboran (ν = 1475 cm^{-1}). Im Vergleich mit den sterisch wenig anspruchsvollen Bis(dimethylamino)halogenboranen (Hal = Cl: 1539 cm^{-1}, Hal = Br: 1536 cm^{-1}) oder dem Hydrazino-fluor-boran 2.1c ist sie wegen der schwächeren BN-π-Wechselwirkung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, im Vergleich zu 2.1a und 2.1c zu höheren (vergleiche hierzu Tabelle 2.3). Bei 680 cm^{-1} liegt eine Bande, die als BCl-Schwingung interpretirt werden kann.

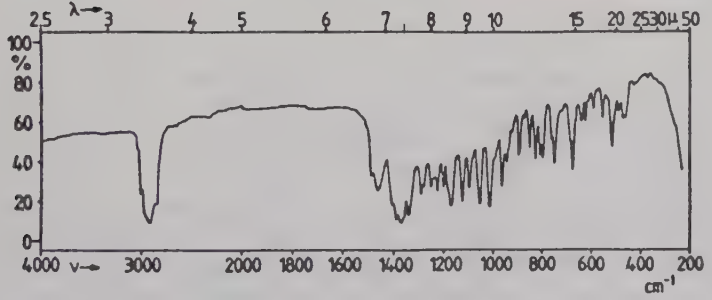


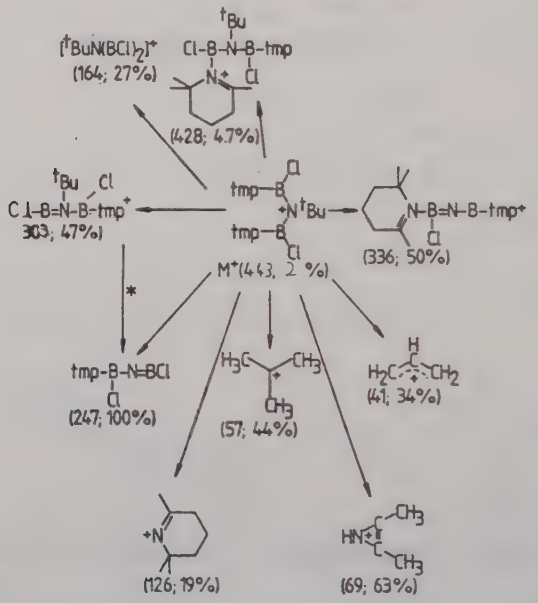
Abb. 3.2 IR-Spektrum von 3.1

3.2.4 Massenspektroskopische Untersuchung

Der Basispeak im 70 eV-Spektrum hat die Massenzahl m/z = 247. Dieses Fragment entsteht, wenn sich aus dem Molekül ein Tetramethylpiperidino-Rest und die tertiär-Butyl-Gruppe abspalten. Die relative Intensität des Molekülpeaks (m/z = 443) beträgt nur 2%, die des $(M - 15)^+$-Ions (m/z = 428) 4%.

Im 20 eV-Spektrum bleibt die Massenzahl m/z = 247 weiterhin Basispeak; der Molekülpeak erreicht hier eine relative Intensität von 6%.

Das Schema 3.1 zeigt die Fragmentierung im 70 eV-Massenspektrum.



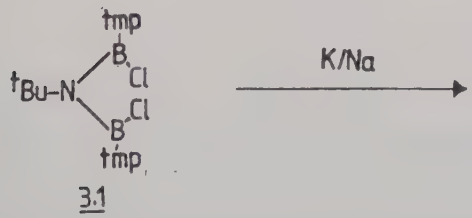
Schema 3.1 Fragmentierung von 3.1 bei 70 eV Ionisierungsenergie

3.3 Darstellung des 1-^{t}Butyl-2,3-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1-aza-2,3-diboririns 3.3.

3.3.1 Reduktion von 3.1 mit Kalium-Natrium-Legierung.

Seit 1960 ist die Reduktion von Diaminoborhalogeniden mit Metallen als geeigneter Weg zum Aufbau der BB-Bindung bekannt. Dies wurde in unabhängigen Arbeiten von H. Nöth und W. Meister[59a] sowie A. L. McCloskey et al[59b] gezeigt.

Angesichts der Nachbarstellung der Halogenoborylgruppen in 3.1 sollte eine Enthalogenierung den intramolekularen Ringschluß zum Azadiboracyclopropan begünstigen, zumal sich mit dem Elektronenpaar am Stickstoff und den beiden p_z-Orbitalen der Boratome ein 2π-Elektronensystem ausbilden kann. Dieser Ringschluß brachte auch eine beachtliche sterische Entlastung mit sich.



3.1 3.3 (3.6)

Die Reaktion (3.6) wurde unter den gleichen Bedingungen wie für die Darstellung von $B_2(NMe_2)_4$ beschrieben durchgeführt. Dagegen muß bei der Reduktion von 3.1 während der gesamten Reaktionsdauer zusätzlich erhitzt werden um den Fortgang der Enthalogenierung zu gewährleisten. Die Ausbeute an 3.3 beträgt etwa 90%.

3.3.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

^{11}B-NMR-Spektrum

In der enthalogenierten Reaktionslösung findet man im ^{11}B-NMR-Spektrum Signale bei 37.9 ppm (3.3), 31.2 ppm (10% Edukt) und 4.4 ppm (10% Aminoiminoboran)[62] (LM: Hexan). Ferner weist eine Schulter bei $\delta^{11}B$ = 36.7 ppm auf Spuren von dimerem Aminoiminoboran hin. Aus Hexan umkristallisiert erhält man für reines 3.3 in CD_2Cl_2 ein Signal bei 39.9 ppm. Die Halbhöhenbreite beträgt $h_{1/2}$ = 245 Hz. Somit erfolgt im Vergleich zu 3.1 eine Entschirmung um 8.7 pm.

	$\delta^{11}B$		
$^tBuN(B\text{-}tmp)_2$	39.9	($h_{1/2}$ = 245 Hz)	3.3
$^tBuN(ClB\text{-}tmp)_2$	31.2	($h_{1/2}$ = 280 Hz)	3.1
$Cl\text{-}B(NMe_2)_2$	27.9		
$B_2(NMe_2)_4$	36.6		
$B_2(NMe_2)Cl_2$	37.5		3.4
$MeN(BNMe_2BNMe_2)_2NMe$	36.7[60]		3.5

Tabelle 3.5 ^{11}B-NMR-Verschiebungen von 3.3 und einigen verwandten Verbindungen.

Vergleicht man die ^{11}B-NMR-Daten von 3.3 und 3.1 mit denen von $(Me_2N)_2BCl$ und $B_2(NMe_2)_4$ so verzeichnet man die gleiche Verschiebungsdifferenz ($\delta^{11}B$ = 8.7 ppm) bei der Ausbildung der BB-Bindung. Wie bei den Diborylaminen entspricht der Einfluß eines Stickstoff-Atoms, das an zwei Boratome gebunden ist der eines Chloratoms

(siehe 3.4).

Im Gegensatz zu Boriren erfahren die B-Atome in 3.3 keinen starken Abschirmungsgewinn. Dies legt nahe, daß die exocyclische BN-Wechselwirkung stark ist. Dazu wäre eine koplanare Einstellung der tmp-Grppen erforderlich, die zu einer Nichtäquivalenz der $C_{1/5}$, $C_{2/4}$ sowie der Methylgruppen der tmp-Reste führen muß. Dies beobachtet man in 1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-diazatetraborin[2], 3.5. Dieser Sechsring liefert im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 36.7 ppm.

^{13}C-NMR-Spektrum

Wie aus der Abb. 3.4 und der Tabelle 3.6 hervorgeht, findet man bei Raumtemperatur für die Kohlenstoffkerne $C_{1/5}$, $C_{2/4}$ und C_3 der beiden tmp-Reste im ^{13}C-NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal. Somit bestätigt das ^{13}C-NMR-Spektrum nicht die zuvor erwähnte Vorstellung.

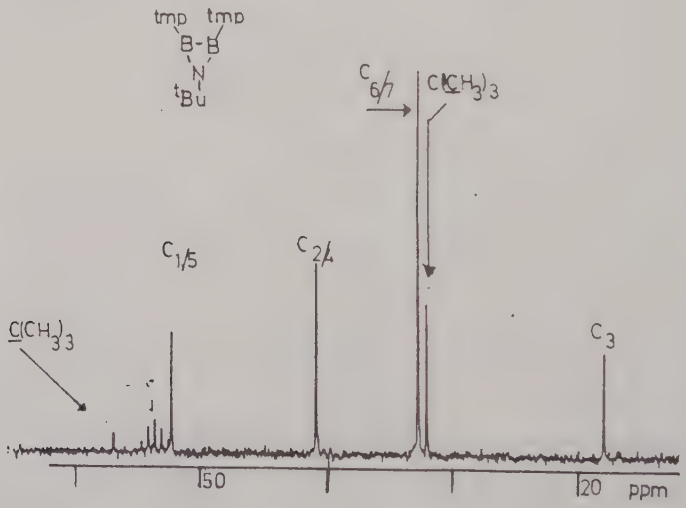


Abb. 3.4 ^{13}C-NMR-Spektrum von 3.3

Selbst bei Abkühlung auf -80°C (193 K) tritt keine signifikante Verbreiterung der tmp-Kohlenstoffsignale auf. Dieser Umstand verweist auf die Identität der beiden tmp-Gruppen und auf die freie Drehbarkeit um die exocyclischen BN-Bindungen bis zu dieser Temperatur, denn es erfolgte auch keine Aufspaltung der Signale der Methylgruppen $C_{6/7}$, die bei orthogonaler Einstellung der tmp-Reste zur Ringebene zu erwarten ist. Die Methyl-Kohlenstoffkerne der exocyclischen Dimethylaminogruppen in 3.5 sind hingegen bei Raumtemperatur in zwei Sinale aufgespalten.

Die Entschirmung des quarternären ^{13}C-Kerns der ^{t}Butylgruppe ($\delta^{13}C$ = 57.2 ppm) verrät die Inanspruchnahme des freien Elektronenpaars durch den Dreiring (Abb. 3.4).

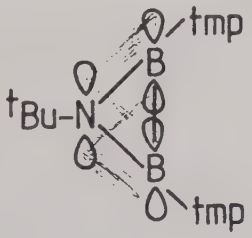


Abb. 3.4

Da die exocyclischen Bor-Substituenten zur Erhöhung der Elektronendichte an den Bor-Atomen nur wenig beitragen, entspricht der ^{11}B-Wert von 3.3 einem relativ gut abgeschirmten Bor, in Übereinstimmung mit einem 2π-System.

Die Resonanz für den Kohlenstoffkern C_3 liegt bei $\delta^{13}C$ = 18.1 ppm. Dies entspricht etwa der Lage im Tetramethylpiperidin ($\delta^{13}C$ = 18.7 ppm). Es ist bekannt, daß in dimerem Tetramethylpiperidino-^{t}buthliminoboran die tmp-Reste orthogonal zum BNBN-Ring stehen. Für diese Verbindung liefert das ^{13}C-NMR-Spektrum einen Wert für C_3 von 18.9

ppm. In Verbindungen mit starker BN-π-Wechselwirkung wie tmp-BX_2 oder den zweifach koordinierten Bor-Kationen beobachtet man einen ^{13}C-Wert von 14.0 - 14.4 bzw 16.1 - 16.7 ppm.

^1H-NMR-Spektrum

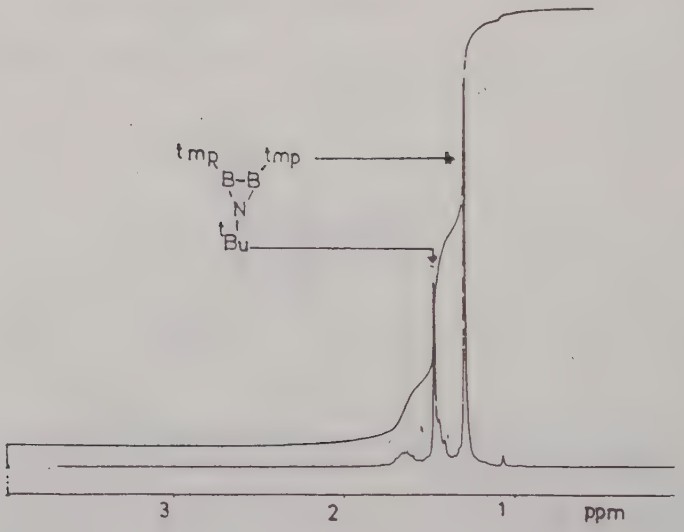


Abb 3.5 Protonenspektrum von 3.3 (LM: CD_2Cl_2)

^{1}H-NMR-Spektrum

Das Protonenspektrum liefert zwei scharfe Signale bei 1.31 ppm ($C_{6/7}$) und bei 1.49 ppm (^{t}Bu) sowie einen breiten Berg im Bereich 1.45 - 1.55 ppm für die Methylenprotonen der Tetramethylpiperidinogruppen. Diese Werte lassen sich gut mit dem Dimeren des Aminoiminoborans [35] vergleichen.

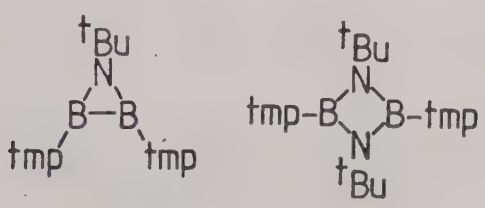


Abb. 3.6 Azadiboririnn und Diazadiboretedin.

Bei diesem findet man folgendes: $\delta^{1}H$ = 1.45 ppm für die ^{t}Butylgruppe und $\delta^{1}H$ = 1.42 ppm für die Protonen der Methylgruppen $C_{6/7}$. Die Tabelle 3.6 faßt die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten zusammen.

	$\delta^{13}C$	$\delta^{1}H$
$C_{1/5}$	52.5	--
$C_{6/7}$	34.9	1.31
$C_{2/4}$	41.0	1.45
C_{3}	18.1	1.55
$\underline{C}(Me)_3$	57.2	--
$C(\underline{Me})_3$	32.2	1.49

LM: CD_2Cl_2

Tabelle 3.6 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten von 3.3

3.3.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Wie bei den Diazaboririn 2.2a und 2.2b tritt im Schwingungsspektrum ein Bauch bei relativ hohen Wellenzahlen auf (1520 cm^{-1}), die einer BN-Schwingung zugeordnet werden muß (Abb. 3.8). Diese Bande besitzt eine ^{10}B-Isotopenschulter bei 1550 cm^{-1}.

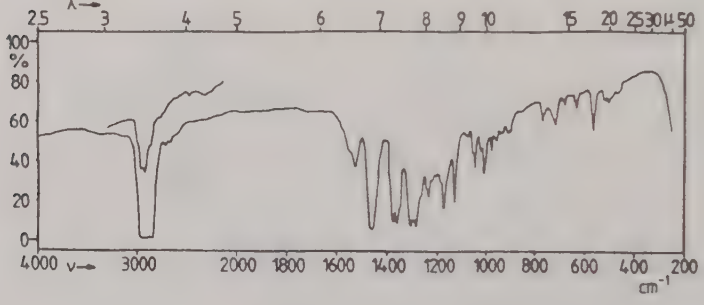
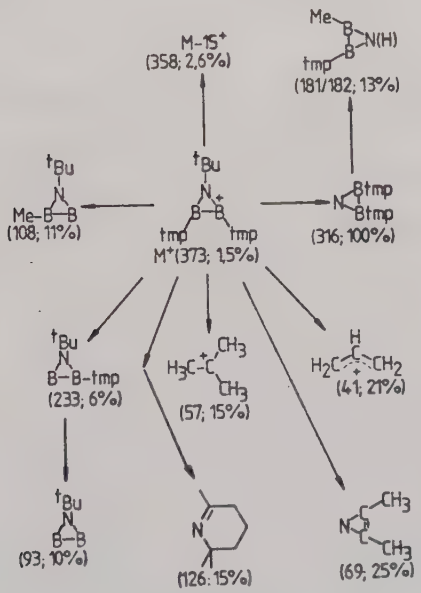


Abb. 3.7 Infrarotspektrum von 3.3

3.3.4 Massenspektroskopische Untersuchung

Das Schema 3.1 verdeutlicht die auftretenden Bruchstücke der Verbindung 3.3 im 70eV-Massenspektrum. Das massenhöchste Ion ist das Molekül-Ion.



Schema 3.2 Fragmentierung von 3.3 im 70 eV-MS.

Der Basispeak ist ein $(M-15)^+$ (m/z = 316). Der Molekülpeak (m/z = 373) tritt hingegen nur mit 1.5%, der M-15-Peak (m/z = 358) nur mit 2.6% in Erscheinung. Die Peaks M-tmp (m/z = 233, 6%) und M-2xtmp

(m/z = 93, 10%) sind in untergeordnetem Maße vertreten.

Die Fragmente des tmp-Ringes liegen erwartungsgemäß bei m/z = 126, (15%), m/z = 69 (25%) und m/z = 41 (21%), ebenso wie das ^{t}Butyl-Fragment bei m/z = 57 (27%).

Das 15eV-Massenspektrum zeigt praktisch nur noch den M-57-Peak. Das Molekülion läßt sich nur noch als Unebenheit der Schreiberlinie identifizieren.

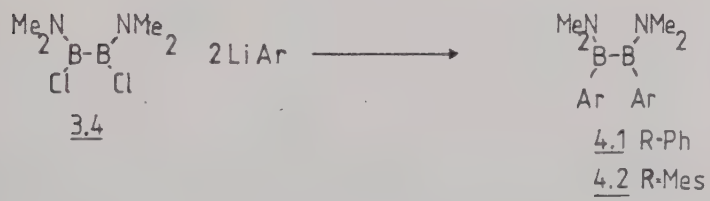
Ausserdem verrät das Spektrum die Anwesenheit von Spuren des Eduktes bei m/z = 443 und 428. Bei höheren Massenzahlen findet man keine Peaks. In Massenspektrum von $B_4S_2(NMe_2)_4$ [60] tritt das Molekül-Ion als Basispeak auf.

4. Synthese und spektroskopische Eigenschaften einiger Diboran(4)-Verbindungen.

4.1 Synthese von Bis(dimethylamino)diaryldiboran (4)

4.1.1 Darstellung

Bis(dimethylamino)-di(phenyl)diboran(4) wurde durch Enthalogenierung von Dimethylamino-phenylchlorboran mit Metallen[70)71)] erhalten und die chemische Verschiebung $\delta^{11}B$ mit 44.5 ppm[73)] angegeben. Als Schmelzpunkt fand man 101 - 103°C[70)71)].
Da weder ^{1}H- noch ^{13}C-NMR-Daten bekannt waren, sollte die Verbindung 4.1 nach (4.1) hergestellt werden.



(4.1)

Die Verbindung 3.4 wurde nach Literaturvorschrift erhalten[73)] und Phenyllithium als käufliche Benzol/Ether-Lösung eingesetzt Auch aus Br-Benzol mit Lithium erhaltenes Lithiumphenyl führte zum Ziel .
4.1 ließ sich durch fraktionierte Kristallisation oder durch Sublimation im Hochvakuum reinigen. Sie kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 95 - 99°C.
Auf gleiche Weise wurde Bis(dimethylamino)-dimesityldiboran(4) 4.2 gewonnen. Erforderliches Lithiummesityl erhielt man aus Lithiumpulver

und Mesitylbromid[74].

4.2 kristallisiert aus Toluol in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 120 -123.5°C.

4.1.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

^{11}B-NMR-Spektren

Die chemische Verschiebung im ^{11}B-NMR-Spektrum betragt für 4.1 $\delta^{11}B$ = 48.5 ppm und für 4.2 $\delta^{11}B$ = 50.5 ppm.

	$(Me_2N)B-B(NMe_2)$				
	R = Ph	R = Mes	R = Me[75]	R = Et[75]	R = ^nBu[75]
$\delta^{11}B$	48.6	50.9	51.1	52.9	50.9
$\nu_{1/2}$	570	541	---	---	---

Tabelle 4.1: ^{11}B-NMR-Verschiebungen von 4.1 und 4.2 sowie einiger Dialkyldiaminodiboran-(4)-Verbindungen

Die Arylliganden führen zu einer starken Verbreiterung der Signale.

^{1}H-NMR-Spektren

Die Protonenspektren von 4.1 und 4.2 liefern für die Dimethylaminogruppen jeweils zwei Signale. Das deutet auf eine Rotationsbarriere um die BN-π Bindung hin, die durch

die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Aminsubstituenten mit dem p_z-Orbital des Boratoms zustande kommt. Im Protonenresonanzspektrum von 4.1 treten die Aromatenprotonen als Multiplett bei δ^1H = 7.27 ppm in Erscheinung, während in 4.2 ein scharfes Signal für die vier meta-Wasserstoffkerne auftritt. Die Methylgruppen der Mesitylreste in 4.2 findet man bei δ^1H = 2.47 ppm (2) und δ^1H = 2.19 ppm (1). Alle ^1H-Daten sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt.

δ^1H	NMe_2	Ph	Mes	o-Me	p-Me
R=Ph[a)]	3.14(6)	7.27(10)	---	---	---
	2.83(6)				
R=Mes[b)]	2.90(6)	---	6.69(4)	1.96(12)	2.19(6)
	2.47(6)				

Tabelle 4.2: ^1H-NMR-Daten von 4.1 und 4.2
Integrationsverhältnis in Klammern
a)CH_2Cl_2; b)C_6D_6

^{13}C-NMR-Spektren

In Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum findet man zwei Signale für die Methylgruppen der Dimethylaminoreste. In 4.1 treten sie bei $\delta^{13}C$ = 44.6/39.8 ppm und in 4.2 bei $\delta^{13}C$ = 44.9/40.3 ppm auf.

Interessant ist die Lage der p-Kohlenstoffe der Aromaten. Sie liegt in 4.1 bei 126.2 ppm und ist somit gegenüber Benzol ($\delta^{13}C$ = 128 ppm) zu höherem Feld verschoben ($\Delta\delta^{13}C$ = 1.8 ppm). Man muß deshalb annehmen, daß der Phenylring Elektronendichte vom Bor erhält. In Triphenylboran liegt der p-Kohlenstoff bei $\delta^{13}C$ = 131.5 ppm, in Dimethylaminodiphenylboran bei $\delta^{13}C$ = 127.9 ppm.

Die Methylgruppen der Mesitylreste finden sich bei $\delta^{13}C$ = 21.1 bzw 21.0 ppm; sie sind nahezu gleich gut abgeschirmt.

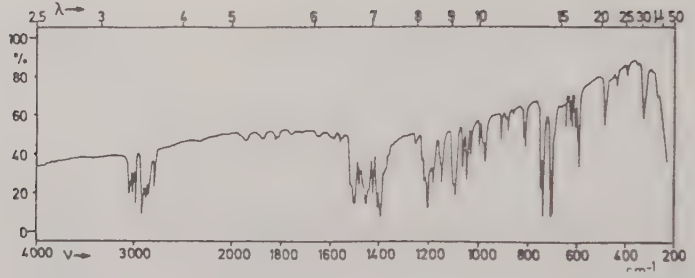
Die borgebundenen Kohlenstoffkerne liefern für 4.1 bei $\delta^{13}C$ = 145.9 ppm und für 4.2 bei $\delta^{13}C$ = 143.2 ppm ein breites Signal.

Alle ^{13}C-NMR-Daten und die $^{1}J(^{13}C\,^{1}H)$-Kopplungskonstanten sind zusammen mit einigen Vergleichsverbindungen in der Tabelle 4.3 aufgeführt.

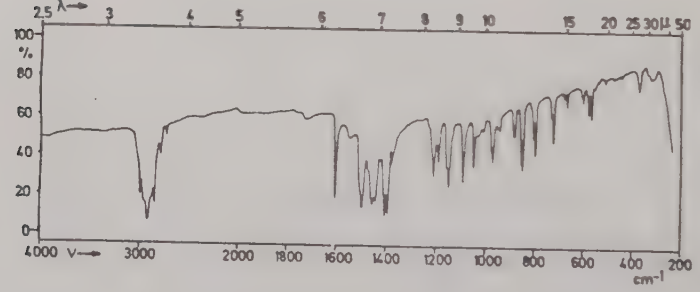
Verbindung	Lit	i-C	o-C	m-C	p-C	o-CH_3	p-CH_3	N-CH_3
$B(Ph)_3$	67)	144.9	138.8	127.6	131.3	-	-	-
$B(Mes)_3$	68)	144.1	140.5	128.6	139.0	22.8	21.2	-
$Me_2NB(Ph)_2$	67)	143.1	133.7	127.4	127.9	-	-	44.7
$Me_2NB(Mes)_2$	69)	138.8	140.7	127.6	136.6	22.5	21.0	44.5
$(Me_2N)_2B_2Ph_2$		145.9	131.0	127.3	126.2	-	-	39.8/44.6
$\|^1J(^{13}C\ ^1H)\|$Hz		-	156.6	157.5	158.3	-	-	134
$(Me_2N)_2B_2Mes_2$		143.2	137.6	126.6	137.8	21.1	21.0	40.3/44.4
$\|^1J(^{13}C\ ^1H)\|$Hz		-	-	153.6	-	125.1	125.1	134
R-Mes(R=H ,Alkyl)		31)	137.8	126.6	137.8			

Tabelle 4.3 ^{13}C-NMR-Daten von 4.1 und 4.2 und einiger Vergleichsverbindungen.

4.1.3 Infrarotspektren



-.1

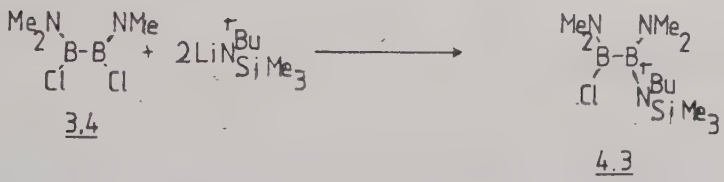


--.2

4.2 1,2-Bis(dimethylamino)-1-chlor-2-^{t}butyltrimethylsilyl-aminodiboran(4), 4.3

4.2.1 Darstellung

Die Ausgangsverbindungen zur Darstellung von 4.3 sind Bis(dimethylamino)dichlordiboran(4), 3.4 und das Lithiumsalz des ^{t}Butyl-trimethylsilylamins[76]. Die Reaktion wird in einem Ether/Toluolgemisch nach (4.2) durchgeführt. Für eine vollständige Substitution sind vier Tage Reaktionszeit erforderlich.



(4.2)

Die Ausbeute ist jedoch relativ bescheiden und übersteigt bei der destillativen Aufarbeitung 30% nicht.

4.2.2 Kernresonanzspektroskopie

^{11}B-NMR-Spektrum

Die chemische Verschiebung im ^{11}B-NMR-Spektrum liegt mit 39.7 ppm im Erwartungsbereich.

Die Halbhöhe des Signals für 4.3 beträgt 258 Hz (LM: C_6D_6).

	$Me_2N-B(Cl)-B(NMe_2)_2$	$Me_2N-B(Cl)-B(NMe_2)(N(^tBu)SiMe_3)$	$Me_2N-B(Cl)-B(NMe_2)Cl$
		4.3	3.4
$\delta^{11}B$	37.4	39.7	37.5

Tabelle 4.3: Vergleich der borchemischen Verschiebung von 4.3 mit 3.4.

^{1}H-NMR-Spektrum

Das Protonenspektrum weist ein Signal bei tiefer Frequenz auf, dessen Lage stark lösungsmittelabhängig ist (siehe Tabelle 4.4). Anhand der ^{29}Si-Satelliten und der Lage (0.18-0.3 ppm) ist es der Trimethylsilyl-Gruppe zuzuordnen. Bei δ^1H = 1.25 ppm liegt das Signal der ^{t}Butyl-gruppe. Auch Lage und Halbhöhenbreite der Protonensignale für die Dimethylaminogruppen sind vom Lösungsmittel abhängig. Die dem Chloratom geminale Dimethylaminogruppe wird in Methylenchlorid in zwei Signale aufgespalten (2.96/2.94 ppm). Die andere Dimethylamino-gruppe findet sich bei δ^1H = 2.75 ppm als verbreitertes Signal, bedingt durch den sterischen Anspruch der ^{t}Butyl-trimethylsilylamino-gruppe. Die Integrale der Signale von Me_2N : Me_2N : ^tBu : $SiMe_3$ verhalten sich wie 2 : 2 : 3 : 3.

^{13}C-NMR-Spektrum

Die Methylkohlenstoffkerne der Trimethylsilylgruppe kommen zur Resonanz bei 4.45 pm, die der ^{t}Butylgruppe bei 33.9 ppm. Der quarternäre Kohlenstoffkern tritt bei $\delta^{13}C$ = 53.0 ppm auf. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum ist das Signal für die zum (^{t}Bu)-Me_3SiN-Rest geminal stehende Me_2N-Gruppe stark verbreitet.

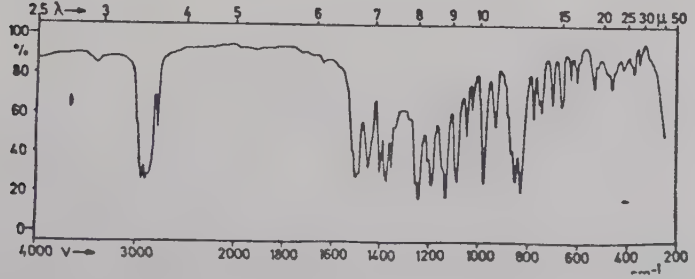
Alle ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten führt die Tabelle 4.4 auf.

	$\delta^{13}C$	$\delta^{1}H$	
	C_6D_6	C_6D_6	CH_2Cl_2
$\underline{Me_2}NBCl$	41.9	2.71	2.96
	38.5	--	2.94
$\underline{Me_2}NBN$	40.1	2.57	2.75
$(\underline{CH_3})C$	33.9	1.25	1.24
$(CH_3)\underline{C}$	53.0	---	---
$(\underline{CH_3})Si$	4.45*)	0.30**)	0.18

*) $|^{1}J(^{29}Si\,^{13}C)|$ = 56.8 Hz; **) $|^{2}J(^{29}Si\,^{1}H)|$ = 6.4 Hz

Tabelle 4.4 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten von 4.3.

4.2.3 Infrarotspektrum



C) Experimenteller Teil

Allgemeines

Bedingt durch die hohe Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit wurden alle Versuche in Inertgasatmosphäre (nachgereinigter und mit P_2O_5 getrockneter Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Benutzung im Hochvakuum ausgeheizt.

Die Lösungsmittel Pentan, Hexan, Cyclohexan, THF und Toluol wurden vor Gebrauch mit Kalium-Natrium-Legierung, Methylenchlorid durch zweimaliges Destillieren über P_2O_5 und Diethylether mit $LiAlH_4$ getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.

Die deuterierten Lösungsmittel C_6D_6, CD_2Cl_2 und $CDCl_3$ wurden über im Vakuum ausgeheizte Molekularsiebe (4 A) aufbewahrt.

Alle Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts für Anorganische Chemie durch. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen gemessen und sind unkorrigiert angegeben. Zur kryoskopischen Molmassebestimmung stand eine geschlossene Apparatur mit elektromechanischem Rührwerk und Beckmann-Thermometer von Normag zur Verfügung.

Für die massenspektroskopischen Untersuchungen wurde ein Atlas-CH7 Spektrometer von Varian verwendet. Flüssigkeiten konnten direkt in den Einspritzblock injiziert werden, während Feststoffe in einem Tiegel oder Glasröhrchen unmittelbar vor die Ionenquelle gebracht wurden.

Zur Berechnung der Isotopenmuster benutzte man einen P 6060 Tischrechner von Olivetti; die dafür notwendigen Programme stammen von Herrn Dr.F.Bachmann.

Für IR-Messungen stand ein 325-IR-Spektrometer von Perkin-Elmer bereit. Die Spektren wurden für Flüssigkeiten kapillar, für Feststoffe in KBr oder in Nujol/Hostaflon aufgenommen.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten ein EM 360 (^{1}H), sowie ein FT 80 (^{11}B) von Varian, ein FX 90 Q (^{1}H, ^{11}B, ^{13}C) von JEOL und ein WP 200 (^{1}H, ^{11}B, ^{13}C) von Bruker.

Als Standard dienten:

für ^{1}H: internes oder externes TMS, sowie internes CH_2Cl_2 (5.33 ppm)

für ^{13}C: internes TMS, internes CD_2Cl_2 (53.8 ppm), internes C_6D_6 (128.0 ppm), internes $CDCl_3$ (77.0 ppm)

für ^{11}B: externes $BF_3 \cdot OEt_2$

Verschiebungen zu höherer Frequenz tragen ein positives Vorzeichen.

Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

BF_3-Etherat, BCl_3, BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten), N,N'-Dimethylhydrazinium-Hydrochlorid, N,N'-Diisopropylhydrazinium-Hydrochlorid, Diphenylamin, N-Bromsuccinimid, Azobenzol, Hydrazobenzol, 2,2 ,6,6 - Tetramethylpiperidin, Phenyllithium(Merck-Schuchardt München), Dimethylamin (BASF Ludwigshafen), 3-Hexin, Mesitylbromid, 1,2-Diphenylacetylen, CD_2Cl_2, C_6D_6, $CDCl_3$ (EGA bzw. Aldrich Steinheim), n-Butyllithium- und t-Butyllithium-Lösung, Lithiumpulver (Metallgesellschaft Frankfurt).

Nicht selbst hergestellte Verbindungen:

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den Spendern hiermit recht herzlich gedankt:

$LiN^{i}PrH$ (P.Kölle), $LiN^{t}BuSiMe_3$ (Dr.H.Prigge), $^{t}BuN(SnMe_3)_2$, Me_3SiNMe_2 (Dr.W.Storch), Litmp (Dr.S.Weber), tmp-$BN^{t}Bu$, tmp-

BF_2 (B.Glaser), tmp-BBr_2 (B.Rasthofer), Me_2N-BBr_2 (M. Schwartz), K/Na-Legierung (U.Wietelmann), 1,2-Bis(trimethylsilyl)-acetylen (Dr.B.Wrackmeyer).

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt:

N,N'-Di-t-butylhydrazin [46]; N,N'-Di-i-propylhydrazin und N,N'-Dimethylhydrazin (durch KOH aus den Hydrochloriden) [78]; tmp-BBr_2 [35]; tmp-BCl_2 [35]; ^tBuOCl [58]; $B_2(NMe_2)_2$ [73].

Experimenteller Teil zu Kapitel 1

Versuch 1.1

Darstellung vom 4-Brom-hex-3-en-3-yl-bis(dimethylamino)boran, 1.8.

Zu einer Lösung von 3.6 g 3-Hexin (5 ml, 44 mmol) in 25 ml Pentan wurden bei -30°C 11.0 g BBr_3 (4.16 ml, 44 mmol) in 25 ml Pentan mit einem Tropftrichter innerhalb von 15 min getropft. Schon nach den ersten Tropfen färbte sich die Lösung gelb und trübte sich bei weiterem Zugeben von BBr_3. Ein ^{11}B-NMR-Spektrum wies nach Beendigung des Zutropfens ein Signal bei 55.7 ppm mit einer Schulter bei 64.6 ppm auf.

Nun wurden bei -78°C 15 ml Trimethylsilyldimethylamin (11.4 g, 97 mmol) in 5 ml Pentan zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der gebildete, flockige Niederschlag abgefrittet und das Lösungsmittel nebst überschüssigem Trimethylsilyldimethylamin und Trimethylsilylbromid im Vakuum abkondensiert. Die Vakuumdestillation des Rückstands über eine Vigreuxkolonne lieferte 8.3 g (72%) 1.8 als farblose, leicht viskose Flüssigkeit vom Siedepunkt 46°C/10^{-4} Torr.
Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 1.03 g/cm^3.

$C_{10}H_{22}N_2BBr$ (261.02)

ber:	C: 45.97	H: 8.43	N: 10.73
gef:	C: 46.14	H: 8.68	N: 10.52

Molmasse (massenspektroskopisch): 261

Versuch 1.2

Darstellung von 4-Brom-hex-3-en-3-yl-dimethylaminobromboran, 1.7a.

Zu einer Lösung von 2.06g 1.8 (2.0 ml, 7.9 mmol) in 10 ml Pentan wurden bei -10°C 1.0 g BBr_3 (0.38 ml, 3.96 mmol) in 5 ml Pentan getropft und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Es bildete sich ein Niederschlag, der sich nach 30 min Erhitzen auf 40°C fast vollständig löste. Ungelöst blieb ein gelblicher Feststoff, der an der Wand klebte und von dem leicht abdekantiert werden konnte.
Von der Lösung wurde zuerst das Lösungsmittel und dann gebildetes $BrB(NMe_2)_2$ bei Raumtemperatur/10^{-2} Torr abgezogen.
Über eine 10-cm-Vigreuxkolonne konnten nach Abnahme von wenig Vorlauf bei 50 - 52°C / 10^{-2} Torr 1.7 g (72%) 1.7a als leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit gewonnen werden.
Bei längerem Erhitzen auf 70°C zersetzt sich die temperatur- und lichtempfindliche Verbindung 1.7a unter Schwarzgrünfärbung.

$C_8H_{16}NBBr_2$ (296.84)

ber:	C: 32.37	H: 5.43	N: 4.72
gef:	C: 32.97	H: 5.74	N: 4.94

Molmasse (massenspektroskopisch): 297

Versuch 1.3

Darstellung von 4-Brom-hex-3-en-3-yl-diphenylaminobromboran, 1.7b

4.33 g 3-Hexin (6.02 ml, 52.9 mmol) wurden in 50 ml Pentan gelöst und bei -40°C mit 13.22 g BBr_3 (5.00 ml, 52.9 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Die leicht gelbliche Lösung wurde sodann auf -78°C abgekühlt. Währenddessen wurden 8.93 g Diphenylamin, $HNPh_2$, (52.9 mmol) mit 6.82 g Diisopropylethylamin (9.74 ml, 52.9 mmol) gemischt und mit 10 ml Toluol zur klaren Lösung gebracht. Diese Lösung tropfte man in 20 min zu der Hexendibromboranlösung. Die Reaktion verlief exotherm. Es fiel sofort ein voluminöser, käsiger, leicht orangerotgefärbter Niederschlag aus. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurden 11 g Niederschlag abgefrittet. Das Filtrat lieferte im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 37.1 ppm.

Abkondensieren von Pentan bei Raumtemperatur im Vakuum ließ 22 g Rohprodukt als gelbliches, zähes Öl im Rückstand.

Die Destillation (etwa 10 g) in einer Kugelrohrdestillationsapparatur führte bei 130°C und 10^{-3} Torr zur Zersetzung.

Das restliche Rohprodukt wurde in wenig Pentan gelöst und über Nacht auf -40°C gekühlt. Danach frittete man 0.3g Unlösliches ab und überließ das Filtrat bei -78°C 24 Stunden lang sich selbst. Es schied sich ein farbloser, wachsartiger Niederschlag ab. Dieser verflüssigte sich in Gegenwart von "Spuren" von Pentan beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

Die Isolierung von 1.7b erfolgte in der in Abb. A gezeigten Kolbenkombination. Diese wurde auf -78°C gekühlt. In der Kälte konnte dann vom Feststoff abdekantiert und dieser anschließend bei -78°C im Vakuum getrocknet werden.

Das farblose, manchmal leicht gelbliche 1.7b (Fp: 70°C, Zers.: ab 130°C) war mit etwa 3% Diphenylammoniumbromid verunreinigt (^{13}C-NMR-Spektrum).

Ausbeute: 10.5 g. Da nur die Hälfte (26 mmol) umkristallisiert wurde, entspricht dies einer Ausbeute von 92 %.

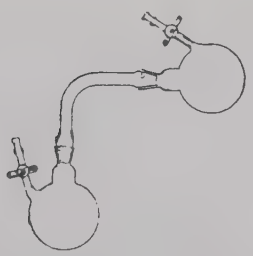
$C_{18}H_{20}NBBr_2$ (420.98)

ber: C: 51.36 H: 4.79 N: 3.33

gef: C: 57.42 H: 4.78 N: 3.29

Molmasse(massenspektroskopisch): 421

Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.2 und 1.3



AbbA

Versuch 1.4

Umsetzung von 4-Brom-hex-3-en-3-yl-dibromboran 1.6 mit Litmp.

Eine Lösung von 0.66 g 3-Hexin (0.92 ml, 8.1 mmol) in 10 ml Hexan wurde bei -40°C mit 2.02 g BBr_3 (0.77 ml, 8.1 mmol) in 5 ml Hexan versetzt und auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde eine Suspension von 1.2 g Lithiumtetramethylpiperidid (8.1 mmol) in 10 ml Benzol zugetropft. Nach fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur frittete man von ausgefallenem LiBr (0.6 g) ab. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des Filtrats zeigte Signale bei 36.3 ($h_{1/2}$ = 180 Hz), 27.3 ($h_{1/2}$ = 70 Hz), 55.6 und 64.3 ppm im Intensitätsverhaltnis 5 : 3 : 4 : 3. Sie sind dem Produkt, tmp-BBr_2, Br(Et)C=C(Et)BBr_2 und (wahrscheinlich) $(Br(Et)C=C(Et))_2BBr$ zuzuordnen. Bei der Destillation wurde tmp-BBr_2 (Sdp. 67°C/10^{-3} Torr) abgetrennt; dabei zersetzte sich aber das erwartete tmp-B(Br)(Et)C=C(Et)Br (Grünschwarzfärbung).

Der Versuch wurde wiederholt. Die Zugabe der Litmp-Suspension erfolgte bei -78°C. Dabei wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch ($\delta^{11}B$ = 36.3 ppm, $h_{1/2}$ = 180 Hz) festgestellt, daß sich fast ausschließlich tmp(Br)B(Et)C=C(Et)Br gebildet hatte. Bei -40°C waren keine Kristalle in Hexan erhaltlich, und die anschließende Destillation verlief wie oben beschrieben nur unter Zersetzung.

Versuch 1.5

Umsetzung von 4-Brom-hex-3-en-3-yl-dibromboran 1.6 mit Li^{t}Bu.

Wie beschrieben wurden 6.8 mmol EtBrC=CEt-BBr_2 dargestellt und bei -100°C (Aceton/flüssiger Stickstoff) mit 4.5 ml einer 1.6 M ^{t}Butyllithiumlösung, verdünnt mit 10 ml Hexan langsam versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Lösung ^{11}B-NMR-spektroskopisch untersucht. Es lagen Signale bei 73.7 ppm ($h_{1/2}$ = 255 Hz), 63.7 ppm ($h_{1/2}$ = 64 Hz) sowie ein breites Signal bei etwa 28 ppm ($h_{1/2}$ = 320 Hz) im Verhältnis 3.5 : 3.5 : 5 vor. Dies deutet auf die Entstehung verschiedener Alkyl-alkenylbromborane hin.
Der Versuch wurde nicht wiederholt.

Versuch 1.6

Umsetzung von 4-Brom-hex-3-en-3-yl-dibromboran 1.6 mit Trimethylsilyldiphenylamin.

Zu 2.94 g 3-Hexin (4.08 ml, 35.8 mmol) in 25 ml Pentan wurden bei -40°C 8.97 g BBr_3 (3.3 ml, 35.8 mmol) in 10 ml Pentan getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur und Abfritten des gebildeten Niederschlags kühlte man auf -78°C ab und fügte langsam in 2 h 8.63 g Trimethylsilyldiphenylamin[33] in 25 ml Pentan (35.8 mmol) unter Rühren zu. Die zunächst leicht gelbliche Lösung färbte sich rosa und schließlich, nachdem alles zugegeben und auf 25°C gekommen war,

orangegelb.

Ein von der Reaktionslösung aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum verriet, daß sich offensichtlich neben 10% des vermeintlichen Bishexenylbromborans (63.8 ppm), 20 % 1.7b ($\delta^{11}B$ = 36.5 ppm) aber 70% von Diphenylaminbibromboran ($\delta^{11}B$ = 28.1 ppm) gebildet hatte.

Versuch 1.7

Reduktion von 4-Brom-hex-3-en-3-yl-dimethylaminobromboran 1.7a mit Lithiumpulver.

Zu 3.3 g 1.7a (2 ml, 11 mmol), gelöst in 25 ml Diethylether wurden bei -78°C 0.19 g Lithiumpulver (27.5 mmol) gegeben. Die gerührte Suspension ließ man in 5 h auf Raumtemperatur kommen. Dabei färbte sich die Lösung leicht bräunlich, doch schien auch bei Raumtemperatur Lithium nur recht langsam verbraucht zu werden. Nach 3 h wurde das Unlösliche abgetrennt und 20 ml Pentan zur Ausfällung von Lithiumbromid zugesetzt. Nach dem Abfritten wurden alle Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb eine gelbliche, zähe Substanz. Ein davon aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte zwei sich überlagernde Signale bei 35.4 ppm und bei 36.5 ppm im Verhältnis 3 : 2. Dies weist auf die Entstehung eines 1,4-Diboracyclohexadiens hin.

(1-Dimethylamino-3,4,5-triisopropyl-2,6-dimethyl-1,4-diboracyclohexadien zeigt $\delta^{11}B$ = 36.9 ppm für die Me_2NBC_2-Gruppe und $\delta^{11}B$ = 73 ppm für $^{i}PrBC_2$)[28].

Ferner war noch Edukt vorhanden.

Da nur ca 0.6 g Niederschlag (etwa 1/3 der Theorie bezogen auf Lithiumbromid) ausgefallen waren, wurde die leicht bräunliche, viskose Flüssigkeit in ca. 20 ml Ether aufgenommen und in mit 0.16 g Lithiumpulver über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung zeigt danach im ^{11}B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei 32.5 ppm mit einer Schulter bei 30.9 ppm (LM: Ether!).

Das nach Abziehen des Lösungsmittels registrierte Massenspektrum ließ keine eindeutige Identifizierung von Bruchstücken zu, doch verwiesen Peaks bis etwa zur Massenzahl m/z = 500 auf höhermolekulare Spezies.

Versuch 1.8

Reduktion von 1.7b mit Lithiummetall - Darstellung des 1,2-Diethyl-3-diphenylamino-boriren, 1.9

Zu einer Lösung von 10.2 g 1.7b (24.3 mmol) in 200 ml Diethylether wurden bei -78°C 0.35 g Lithiumpulver (50 mmol) gegeben. Dann ließ man 2 h bei dieser Temperatur rühren. Die Lösung färbte sich in dieser Zeit braun, aber es war noch ein wenig unverbrauchtes Lithiumpulver vorhanden. Nach nochmaligem einstündigen Rühren wurden über einen Tropftrichter langsam 50 ml Hexan zugefügt, um entstandenes Lithiumbromid aufzufällen. Während der ganzen Zeit wurde der Reaktionskolben in einer Isopropanol-Trockeneismischung bei -50°C bis -78°C gehalten.

Sodann frittete man rasch ab (2.77 g berechnet 4.22 g LiBr) und entfernte den Ether im Vakuum bei -78°C. Die auftretende Nachfällung von Lithiumbromid zwang zur erneuten Filtration (1.5 g). Die Rohausbeute von 1.9 betrug 5g.

Etwa die Hälfte (2.6 g) dieses Produkts wurde bei 4×10^{-4} Torr destilliert. Dabei erreichte das Ölbad eine Temperatur von 150°C. Die Substanz färbte sich braun und wurde zäh. Dabei ging etwas Diphenylamin und etwas Boriren über (1:1, 0.3 ml). Beim Abkühlen erstarrte der braune Rückstand hornartig. Er wurde verworfen.

Die zweite Hälfte des Rohprodukts sollte durch Tieftemperaturkristallisation gereinigt werden. Dies wurde in Methylenchlorid, Toluol und Pentan (jeweils 3 - 5 ml) zunächst bei -40°C; Tiefkühltruhe) und dann bei -78°C (Trockeneis) versucht, doch ohne Erfolg.

So unternahm man nach Abziehen des Lösungsmittels erneut eine Va-

kuumdestillation bei 10^{-5} Torr. Die Verbindung im Destillationskolben färbte sich dabei gelb. Es konnte etwas Diphenylamin aus der Vorlage destillativ entfernt werden (^{13}C-NMR-Spektrum). Der Rückstand, etwa 2 g, war zähflüssig und wurde zu spektroskopischen Untersuchungen herangezogen.

$C_{18}H_{20}NB$ (261.18)

ber:	C: 82.78	H:	7.72	N:	5.36
gef:	C: 78.97	H:	8.47	N:	4.50

Molmasse (massenspektroskopisch) 261

Spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.7 und 1.8.

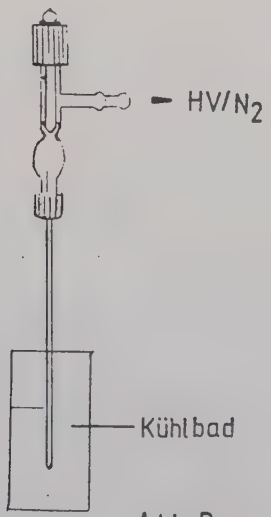


Abb B

Versuch 1.9

Reaktion von Tolan mit Tribromboran und Abschatzung der Gleichgewichtslage.

Zu einer Lösung von 6.45 g Diphenylacetylen (36 mmol) in 40 ml Toluol wurden bei -40°C 9.1 g BBr_3 (3.43 ml, 36 mmol) in 5 ml Toluol getropft. Nach zwei Tagen Stehen bei -40°C konnte ein gelblicher, grobkristalliner Niederschlag abgefrittet werden (8.4 g, 54%).
Von diesem Feststoff wurde nach dem Trocknen eine Probe in C_6D_6 gelöst und ^{11}B-NMR-spektroskopisch vermessen.
Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte, daß neben 80% "Addukt" ($\delta^{11}B$ = 55.2 ppm) auch 20% BBr_3 ($\delta^{11}B$ = 39.0 ppm) vorlagen.
Die getrockneten Kristalle farbten sich im Laufe der Zeit orange und schließlich rosa.
Da die Verbindung literaturbekannt ist [9], wurde sie nur spektroskopisch charakterisiert.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage wurden 1.00 g Tolan (5.62 mmol) in 5.0 ml Toluol gelöst und in der Kalte (-40°C) mit 1.4 g BBr_3 (0.53 ml, 5.62 mmol) versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur ließ man eine Stunde ruhren; danach wurde ein ^{11}B-NMR-Spektrum registriert. Die Integrale der Signale für BBr_3 ($\delta^{11}B$ = 39.0 ppm) beziehungsweise für das Additionsprodukt ($\delta^{11}B$ = 55.2 ppm) verhielten sich wie 8.0 : 13.5. Das Volumen betrug 11 ml.
Sodann verdünnte man die Reaktionslösung mit 10 ml Toluol und nahm nach einer Stunde wieder ein ^{11}B-NMR-Spektrum auf. In diesem Fall betrug das Integrationsverhaltnis 7.8 : 10.

Mit

X = Molzahl BBr_3 = Molzahl Tolan

A = Molzahl Additionsverbindung

N = Gesamtmolzahl = X - A

V = Volumen der Lösung

K = Gleichgewichtskonstante

I = Integrationsverhältnis BBr_3:Additionsverb.

und der Beziehung

$$A = N/(1 + I) = 5.62\ mmol/(1 + I)$$

sowie dem Massenwirkungsgesetz

$$pK_f = -\log X + \log V + \log A$$

folgt für I = 8 : 13.5 mit V = 11 ml:

$$pK_f = -\log 2.09 + \log 11 + \log 3.53 = 0.95$$

und für I = 7.8 : 10 mit V = 21 ml:

$$pK_f = -\log 2.46 + \log 21 + \log 3.15 = 1.04$$

Da der Fehler der Integration bei etwa 5% liegt und bei der Volumenbestimmung ebenfalls mit einem Fehler von 5% gerechnet werden muß, soll als Abschatzung der Wert $pK_f = 1 \pm 0.05$ genügen.

Versuch 1.10

NMR-Versuche zur Haloborierung einiger Alkine mit Methylbordibromid.

Diese Versuche wurden unmittelbar im NMR-Rohr durchgeführt. Dazu kam die in Abb. B gezeigte Vorrichtung zur Anwendung. Die Versuche wurden in $CDCl_3$ und C_6D_6 durchgeführt und dementsprechend wählte man die Temperatur, bei der man die Reaktanden zusammen gab. Da nur überprüft werden sollte, ob eine Reaktion stattfindet, wurde auf eine exakte Einhaltung einer 1:1-Stöchiometrie verzichtet und jeweils gleiche Volumina der Substanzen zusammengegeben. Die Proben wurden ^{11}B-NMR-und im Falle von a) auch ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht.

Edukt	LM	Temp.	Erfolg	$\delta^{11}B$
a) 3-Hexin	C_6D_6	RT	+	72.0
b) Tolan	C_6D_6	0°C	-	39.0
c) Bis(trimethylsilylacetylen	$CDCl_3$	-20°C	-	39.0

Die NMR-Rohre wurden auf Raumtemperatur gebracht. Die Messung erfolgte nach 3h.

Experimenteller Teil zu Kapitel 2

Versuch 2.1

Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-N,N'-diisopropylhydrazinochlorboran, 2.1a.

Zu 2.05 g N,N'-Diisopropylhydrazin (2.6 ml, 17.6 mmol) in 25 ml Pentan wurden bei -30°C 11.3 ml einer 1.56 M n-Butyllithium-Lösung in Pentan aus einem Tropftrichter unter Rühren getropft. Anschließend erhitzte man zum Sieden bis die Gasentwicklung zu Ende war und kühlte mit einer Isopropanol-Trockeneis-Mischung auf -78°C. Nun tropfte man der Suspension in 30 min eine Lösung von 3.9 g 2,2,6,6,Tetramethylpiperidinodichlorboran in ca. 20 ml Pentan zu. Der anfangs fein aufgeschlämmte Niederschlag (Li-Hydrazid) setzte sich nach Beendigung des Rührens rasch ab (LiCl). Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur erhitzte man 6 h zum Sieden und trennte anschließend den LiCl-Niederschlag (0.73 g, 17.4 mmol) durch Zentrifugieren ab. Das Rohprodukt unterwarf man nach Abziehen des Lösungsmittels einer Vakuumdestillation mit einer Festkörperdestillationsapparatur. Dabei wurden 3.75 g (71%) 2.1a als farblose, bei 65-68°C/5×10^{-4} Torr siedenden, viskose Flüssigkeit gewonnen. Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 0.85 g/cm^3.

$C_{15}H_{33}N_3BCl$ (301.71)

ber: C: 59.69 H: 11.02 N: 13.92

gef: C: 59.38 H: 10.67 N: 14.46

Molmasse (massenspektroskopisch): 301

Versuch 2.2

Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-N,N'-diisopropylhydrazinobromboran, 2.1b.

Zu 1.53 g N,N'-Diisopropylhydrazin (1.5 ml, 13.2 mmol) in 20 ml Hexan tropfte man unter Rühren bei -30°C 8.5 ml einer 1.56 M n-Butyllithiumlösung in Pentan. Anschließend wurde zum Sieden erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach erneutem Abkühlen auf -40°C fügte man 4.1 g Tetramethylpiperidinodibromboran (13.2 mmol) in ca. 20 ml Hexan hinzu und hielt die Lösung über Nacht am Sieden. Danach trennte man vom Unlöslichen (1.1 g) durch Zentrifugieren ab. Nach dem Abziehen des Hexans gewann man 2 g 2.1b (45%) durch destillative Reinigung über eine Festkörperdestillationsbrücke. Die Übergangstemperatur bei 5×10^{-4} Torr betrug 72°C. 2.1b ist thermisch sehr instabil. Bei besserem Vakuum erreicht man noch höhere Ausbeuten. Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 0.9 g/cm^3.

$C_{15}H_{33}N_3BBr$ (346.17)

ber: C: 52.05 H: 9.61 N: 12.14

gef: C: 52.48 H: 10.03 N: 12.04

Molmasse:(massenspektroskopisch) 346

Versuch 2.3

Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-N,N'-diisopropylfluorboran, 2.1c.

Zu 2.3 g N,N'-Diisopropylhydrazin (2.9 ml, 18.9 mmol) in 25 ml Hexan wurden bei -40°C 12.6 ml einer 1.56 M n-Butyllithium-Lösung in Pentan unter ständigem Rühren getropft. Anschließend erhitzte man bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden. Die sich bildende, farblose Suspension wurde mit einer Isopropanol-Trockeneismischung auf -78°C gekühlt. Unter ständigem Rühren fügte man 3.75 g Tetramethylpiperidinodifluorboran (3.9 ml, 19.8 mmol) in 10 ml Hexan zu, ließ auf Raumtemperatur kommen und erhitzte schließlich 3 h zum Sieden. Der gebildete, feine Niederschlag wurde abzentrifugiert. Von der Lösung wurde im Vakuum das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei einer Temperatur von 58°C/10^{-2} Torr gingen 3.6 g von 2.1c (65%) als farblose, etwas viskose Flüssigkeit über. Die Dichte bei Raumtemperatur beträgt 0.96 g/cm^{-3}.

$C_{15}H_{33}N_3BF$ (285.26)

ber: C: 63.16 H: 11.66 N: 14.73

gef: C: 63.53 H: 11.44 N: 14.84

Molmasse (massenspektroskopisch): 285

Die spektroskopischen Daten von 2.1a, 2.1b und 2.1c finden sich in Tabelle 2.2b.

Versuch 2.4

Versuch zur Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-N,N'-di-^{t}butylhydrazinohalogenboran.

a) Zu 1.3 g N,N'-Di^{t}butylhydrazin (9.0 mmol) in 20 ml Hexan wurden bei -30°C 5.75 ml einer 1.56 M n-Butyllithiumlösung in Pentan getropft. Anschließend erhitzte man bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden. Dann kühlte man auf -30°C und versetzte die Suspension mit 2.8 g Tetramethylpiperidinodibromboran in 10 ml Hexan. Das Gemisch hielt man vier Tage unter Rückfluß. Dem ^{11}B-NMR-Spektrum war danach zu entnehmen, daß keine Umsetzung stattgefunden hat ($\delta^{11}B$ = 26.5 ppm, tmp-BBr_2 $h_{1/2}$ = 60 Hz (C_6D_6)).
Daraufhin wurde vom Feststoff ($LiN^{t}BuN^{t}BuH$, 1.3 g 87%) abgefrittet und das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert (Übergangstemperatur 67 - 70°C/ 10^{-3} Torr). Es wurden 2.4 g tmp-BBr_2 (86%) wiedergewonnen.

b) Wie oben wurden 2.88 g N,N'-Di^{t}butylhydrazin (3.65 ml, 20 mmol) in 20 ml Hexan mit 12.8 ml einer 1.56 M n-Butyllithiumlösung bei -50°C umgesetzt. Anschließend wurde 2 h zum Sieden erhitzt. Zu der farblosen Suspension wurden 4.4 g Tetramethylpiperidinodichlorboran (20 mmol) in 20 ml Hexan bei -20°C zugetropft und das Gemisch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nur ein Signal bei 33.4 ppm ($h_{1/2}$ = 50 Hz), das eindeutig tmp-BCl_2 zuzuordnen ist.

Versuch 2.5

Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-N,N'-di^{t}butylhydrazinofluorboran, 2.3.

Das nach Versuch 2.3a dargestellte Lithiumdi^{t}butylhydrazid 1.3 g (8.6 mmol) wurde in ca. 15 ml Hexan suspendiert und bei -30°C eine Lösung von 1.6 g Tetramethylpiperidinodifluorboran (1.7 ml, 8.45 mmol) zugetropft. Anschließend wurde 2 h zum Sieden erhitzt. Ein ^{11}B-NMR-Spektrum wies auf vollständigen Umsatz hin (tmp-BF_2: $\delta^{11}B$ = 18.6 ppm; 2.3: $\delta^{11}B$ = 25.9 ppm). Das gallertartig ausgefallene Lithiumfluorid (ca 0.17 g = 75%) ließ sich durch Zentrifugieren leicht abtrennen. Die überstehende Lösung wurde nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. 2.3 siedet bei 97°C / 10^{-2} Torr. Die Ausbeute betrug 2.0 g (74%).

$C_{17}H_{37}N_3BF$ (313.31)

ber: C: 65.17 H: 11.90 N: 13.41

gef: C: 65.61 H: 11.90 N: 13.45

Molmasse (massenspektroskopisch): 313

Spektroskopische Daten siehe Tabelle 2.6.

Versuch 2.6

Versuch zur Darstellung von tmp-B(Cl)NMeNMeH 2.7.

N,N'-Dimethylhydrazin (13.3 mmol) in 15 ml Hexan wurden bei -50°C 8.5 ml einer 1.56 M n-Butyllithium-Lösung getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. Sodann fügte man bei -40°C 2.95 g tmp-BCl_2 (13.3 mmol) in 10 ml Hexan hinzu und kochte abermals 2 h unter Rückfluß. Anschließend zentrifugierte man vom Niederschlag. (1.7 g; ber 0.56 g LiCl).
Das Zentrifugat überließ man in der Tiefkühltruhe der Kristallisation. Nach 24h konnten 1.0 g farbloser Kristalle (ber. 3.3 g) isoliert werden. Diese wurden aus Toluol umkristallisiert, zeigten aber einen Schmelzbereich von 80 - 120°C. Das ^{11}B-NMR-Spektrum wies jedoch nur ein Signal bei 28.3 ppm ($h_{1/2}$ = 270 ppm) auf. Die Signale des ^{13}C-NMR-Spektrums konnten nicht zugeordnet werden, wiesen aber auf die Gegenwart von mehreren Produkten hin. Das Massenspektrum brachte Peaks bei m/e = 418 und m/e = 313 sowie bei einigen höheren Massen.

Versuch 2.7

Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-bis(isopropylamino)boran, 2.4a.

Zu 3.21 g trockenem Lithiumisopropylamid (50 mmol), aufgeschlämmt in 20 ml Hexan, wurden bei -30°C 7.0 g tmp-BBr_2 (22.5 mmol) in 20 ml Hexan langsam zugetropft. Dann hielt man über Nacht am Sieden, um anschließend vom ausgefallenen Niederschlag abzufritten (4 g LiCl, 46 mmol, 93%). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels gingen bei der fraktionierten Destillation 3.11 g (52%) 2.4a bei 62 - 63°C / 10^{-2} Torr als farblose, viskose Flüssigkeit über. Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur etwa 0.95 g/cm^3.

$C_{15}H_{34}N_3B$ (267.27)

ber:	C: 67.41	H: 12.82	N: 15.72
gef:	C: 67.79	H: 12.41	N: 15.94

Molmasse: (massenspektroskopisch) 267

Spektroskopische Daten siehe Tabelle 2.6.

Versuch 2.8

Darstellung von 1,2-Diisopropyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,2,3-diazaboririn, 2.2a.

Zu 2.12 g von 2.1a (2.5 ml, 7.07 mmol) in 20 ml Toluol wurden bei -30°C 4.5 ml einer 1.6 M ^{t}Butyllithium-Lösung getropft. Dreitägiges Erhitzen auf 80°C vervollständigte die Reaktion, wie das ^{11}B-NMR-Spektrum belegte. ($\delta^{11}B$ = 26.5 ppm). Nach dem Abtrennen des Unlöslichen (0.3 g LiCl) durch Zentrifugieren wurde das Lösungsmittel bei 100 Torr abkondensiert. Die Destillation des Rückstandes brachte nach wenig Vorlauf bei 55-60°C/10^{-2} Torr 1.3 g (70%) 2.2a als farblose, viskose Flüssigkeit. Die Dichte bei Raumtemperatur beträgt etwa 0.7 g/cm^3.

2.2a ist thermisch stabil, aber extrem hydrolyseempfindlich. Im Massenspektrum fand man bei höheren Massen als m/e = 265 nur Peaks für Spuren des Eduktes sowie einen kleinen Peak (8%) bei $(M+18)^+$, dem ersten Hydrolyseprodukt des Dreirings.

$C_{15}H_{32}N_3B$ (265.25)

Ber: C: 67.92 H: 12.16 N: 15.84

Gef: C: 67.73 H: 11.87 N: 15.25

Molmasse (massenspektroskopisch): 265

(kryoskopisch in Cyclohexan): 259

Versuch 2.9

Versuch der Darstellung von 1,2-Diisopropyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-1,2,3-diazaboririn 2.2a mit n-Butyllithium als Base.

Eine Lösung von 2.12 g 2.1a (2.5 ml, 7.07 mmol) in 15 ml Toluol wurde bei -30°C mit 4.6 ml einer 1.56 M n-Butyllithium-Lösung in Pentan versetzt. Nach dreitägigem Erhitzen auf 80°C zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum zwei Signale bei 41.2 ppm (6.3) bzw. 26.3 ppm (7.7). Demgemäß sind neben (55%) Diazaboririn 2.2a 45% des Substitutionsproduktes tmp(nBu)B$N_2{}^{i}Pr_2H$ entstanden.

Versuch 2.10

Darstellung von 1,2-Diisopropyl-2,2',6,6'-tetramethylpiperidino-1,2,3-diazaboririn 2.2 aus N,N'-Diisopropylhydrazino-2,2',6,6'-tetramethylpiperidinobromboran, 2.1b.

Zu einer Lösung von 1.75 g 2.1b (5.05 mmol) in 20 ml Hexan tropfte man bei -78°C 3.2 ml einer 1.6 M ^{t}Butyllithiumlösung und erhitzte anschließend 12h zum Sieden. Nach dem Zentrifugieren wurden etwa 0.4 g LiBr (4.75 mmol) abgetrennt und von der überstehenden Lösung im Vakuum das Hexan entfernt. Aus dem Rückstand destillierte bei 55 - 60°C / 10^{-2} Torr 1.0 g 2.2a (77%). Das ^{11}B-NMR-Spektrum lieferte ein Signal bei ^{11}B = 26.5 ppm.

Versuch 2.11

"Eintopfsynthese" zur Darstellung von 1,2-Diisopropyl-3(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,2,3-diazaboririn, 2.2a.

Zu einer Lösung von 2.8 g N,N'-Diisopropylhydrazin (3 ml, 19.65 mmol) in 25 ml Hexan wurden bei -30°C 12.6 ml einer 1.56 M n-Butyllithium-Lösung (19.66 mmol) in Hexan gegeben und anschließend bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden erhitzt. Alsdann gab man nach abermaligem Abkühlen auf -30°C 6.15 g tmp-BBr_2 in 25 ml Hexan zu und hielt die Lösung für 12 h am Sieden. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei 31.6 ppm, Beleg für die quantitative Bildung von tmpB(Br)N^iPrN^iPrH, 2.1b. Sodann tropfte man bei -78°C 12.3 ml einer 1.6 M ^{t}Butyllithiumlösung in Hexan zu und erhitzte die Lösung erneut 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abfritten von 3.4 g LiBr (100%) wurde zunächst das Lösungsmittel entfernt. Die Vakuumdestillation lieferte 3.7 g 2,2a (70%) vom Sdp. 57-60°C/10^{-2} Torr. Das ^{11}B-NMR-Spektrum wies ein Signal bei 26.5 ppm auf.

Versuch 2.12

Kryoskopische Molmassebestimmung von 2.2a.

Zur Bestimmung der Molmasse wurde ein geschlossenes Glasgefäß mit Schlifftuben, elektromechanischem Rührwerk und Beckmannthermometer verwendet. Dadurch war es möglich, unter Schutzgas (N_2) zu arbeiten. Als Lösungsmittel diente Cyclohexan.
Die Bestimmung wurde zweimal durchgeführt, wobei jeweils das zur Ei-

chung verwendete Lösungsmittel benutzt wurde.

Bei jeder Bestimmung wurde der Erstarrungspunkt dreimal gemessen. Das Ergebnis und die Daten sind tabellarisch aufgeführt.

	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	T
Eichung	4.197°	4.198°	4.199°	4.198°	--
1. Best.	2.925°	2.922°	2.930°	2.925°	1.273°
2. Best.	1.647°	1.648°	1.646°	1.647°	2.551°

$m_{E1} = 0.2488$ g; $m_{E2} = 0.2572$ g; $m_G = 0.5060$ g;

Mit der Beziehung

$$M = E_g \times 1000 \times a/(t_g \times b)$$

wobei für die Konstante $E_g = 20.2$ für Cyclohexan[57] gesetzt wurde, a die Einwaage und b die Masse des Lösungmittels sind, folgt:

$$M_1 = 255.0$$

$$M_2 = 262.6$$

$$M_m = 258.8$$

$$\bar{M} = 259$$

Versuch 2.13

Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Inversion an den N-Atomen in 2.2a.

Zur Abschätzung der Aktivierungsenthalpie dienten die temperaturabhängigen ^{1}H- und ^{13}C- Spektren von 2.2a. Ferner wurden die ^{13}C-NMR-Spektren bei verschiedenen Feldstarken in temperaturabhängigen Experimenten vermessen.

Zur Auswertung diente die aus Lehrbüchern[22)] bekannte Formel:

$$\triangle G^{\#} = 4.57\ T_c(9.97+\log(T_c/\ f))\ \text{kcal/mol}$$

Hierin ist

$\triangle G^{\#}$ = die Aktivierungsenthalpie

f = maximale Abstand der aufgelösten Signale in Hz bei einer Temperatur von 233 K.

T_c = die Koaleszenztemperatur.

Kern	Feldstärke	f	T_c	$\triangle G^{\#}$
$C_{6/7}$	200MHz	75.4 Hz	23°C	14.2 kcal/mol
$C_{isoprop}$	90MHz	78.3 Hz	23°C	14.3 kcal/mol
$H_{isoprop}$	200MHz	38.2 Hz	20°C	14.5 kcal/mol

Als Lösungsmittel diente jeweils CD_2Cl_2.

Der Fehler liegt bei $\pm$ 0.3 kcal/mol.

Versuch 2.14

Darstellung von 1,2-Di^{t}butyl-3(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,2,3-diazaboririn, 2,2b.

Zu 5.6 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodifluorboran (5.9 ml, 18 mmol) in 25 ml Hexan wurden bei -30°C unter ständigem Rühren 12 ml einer 1.56 M ^{t}Butyllithium-Lösung (18.7 mmol) in Hexan getropft und dann auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend erwärmte man 30 min unter Rückfluß. Dabei trübte sich die Lösung durch das sich bildende, gallertartige Lithiumfluorid. Nach dem Abkühlen wurde der feine Niederschlag abzentrifugiert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck abkondensiert. Der Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterzogen. Bei 74-77°C/10^{-2} Torr gingen 2.05 g (40%) von 2.2b als farblose Flüssigkeit über. Die Dichte bei Raumtemperatur beträgt 0.82 g/cm^{-3}.

$C_{17}H_{36}N_3B$ (293.31)
ber: C: 69.62 H: 12.37 N: 14.33
gef: C: 70.69 H: 12.15 N: 14.24

Molmasse (massenspektroskopisch): 293
Die spektroskopischen Daten von 2.2a und 2.2b sind in Tabelle 2.8 und 2.9 zusammengestellt.

Versuch 2.15

Versuche zur Oxidation von tmp-B(NRH)$_2$.

a) Umsetzung von tmp-B(N^{t}BuH)$_2$ mit ^{t}BuOCl[46].

Zu 2.73 g tmp-B(N^{t}BuH)$_2$ (9.2 mmol) in 10 ml Hexan wurden unter Lichtausschluß 1.12 g ^{t}Butylhypochlorit[58] in 5 ml Hexan langsam getropft und 3h gerührt. Die Lösung war schwach gelblich gefärbt. Anschließend wurden 0.4 g KO^{t}Bu in 20 ml ^{t}Butanol zugetropft. Nach kurzer Zeit schied sich ein schleimiger, gelblicher Niederschlag ab (etwa 1 g), der nach dem Absitzen abgefrittet wurde. Von der gelblichen Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert.
Bei 90°C/10^{-2} Torr gingen 0.9 g einer viskosen Flüssigkeit über, die sich als Ausgangsverbindung (33%) erwies. (IR: BN$_2$ 1500 cm^{-1}, δ^{11}B = 24.5 ppm; NH δ^1H = 2.2 ppm, IR: 3457 - 3420 cm^{-1}).

b) Umsetzung von tmp-B(N^{t}BuH)$_2$ mit N-Bromsuccinimid[36].

Zu 1.82 g tmp-B(N^{t}BuH)$_2$ (2 ml, 6.2 mmol) in 10 ml CCl$_4$ wurden unter Lichtausschluß 1.0 g käufliches N-Bromsuccinimid (NBS), in 10 ml CCl$_4$ aufgeschlämmt, bei 0°C getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach fügte man 0.7 g NEt$_3$ (0.85 ml, 6.2 mmol) bei -20°C hinzu und rührte nach dem Auftauen nochmals 3 h. Man frittete vom Feststoff ab und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Die Destillation des Rückstands (Mikrobrücke) lieferte 0.9 g Ausgangsverbindung (50%) beim Siedepunkt von 90°C/10^{-2}Torr. (δ^1H = 2.21 ppm,

$\delta^{11}B$ = 24.6 ppm LM CH_2Cl_2).

c) Umsatz von 2.4a mit N-Bromsuccinimid.

1.89 g 2.4a (2 ml, 7.08 mmol) in 10 ml CCl_4 wurden unter Lichtausschluß bei 0°C mit 1.26 g NBS (7.1 mmol) in 10 ml CCl_4 umgesetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurden 0.7 g Diisopropyl-ethyl-amin (1.3 ml, 7.1 mmol) in 5 ml CCl_4 zugetropft und das Gemisch 5 h gerührt. Ein ^{11}B-NMR-Spektrum lieferte ein Signal bei 25.9 ppm (2.4a). Also wurde 2 h am Sieden gehalten. Anschließend filtrierte man vom Festprodukt ab, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab und danach bei 90°C / 10^{-2} Torr 0.8 g von 2.4a (3 mmol). Das ^1H-NMR-Spektrum identifizierte die Verbindung als Edukt (δ^1H = 2.2 ppm, $\delta^{11}B$ = 24.7 ppm).

Versuch 2.16

Versuche zur Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-N,N'-diphenylhydrazino-halogen-boran, 2.5.

a) Umsetzung von Mono-lithio-Hydrazobenzol mit tmp-BF_2

Zu 3.0 g Hydrazobenzol (16.3 mmol) in 20 ml Toluol wurden bei -30°C 10.4 ml einer 1.56 M n-Butyllithium-Lösung getropft. Nach der Zugabe wurde 2 h zum Sieden erhitzt und anschließend 3.1 g tmp-BF_2 (3.2 ml, 16.2 mmol) zugefügt. Nach Auftauenlassen über Nacht wurden 1.4 g Niederschlag (0.4 g LiF) durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Lösung lieferte im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 24.4 ppm. Durch Kristallisation konnte nur Azobenzol (Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren) isoliert werden. Bei der Destillation ging bei 60°C/10^{-2} Torr nur Diphenylhydrazin über.

b) Umsetzung von Di-lithio-Hydrazobenzol mit tmp-BCl_2

Zu 3.9 g Hydrazobenzol (21.2 mmol) in 20 ml Toluol wurden bei -65°C 27.2 ml einer 1.55 M n-Butyllithiumlösung (42.4 mmol) langsam zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und 2 h Erhitzen auf 45°C ergab die volumetrische Gasbestimmung 1050 cm^3 Butan (42.7 mmol). Im Reaktionskolben hatte sich ein grüner Niederschlag gebildet. Nach Abkühlen der Suspension auf -70°C tropfte man 4.69 g tmp-BCl_2 (21.2 mmol) in 10 ml Hexan langsam zu und ließ über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Dann ließ man den gebildeten blauroten Niederschlag absitzen und beobachtete im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 33.4

ppm (5%), das von unumgesetztem Produkt stammte. Ferner lag ein Signal bei $\delta^{11}B$ = 26.6 ppm vor, das tmp-B(Cl)-N(Ph)N(Ph)H entsprechen könnte. Anschließend erhitzte man 12 h auf 65°C. Danach zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 43.8 ppm und nur ein sehr schwaches bei 25 ppm (5%). Ein Sublimationsversuch lieferte orangerote Kristalle von Azobenzol (Direkter Spektrenvergleich, NH-Signal des Hydrazobenzols fehlte im ^1H-NMR-Spektrum).

c) Umsetzung von Mono-lithio-Hydrazobenzol mit $tmp\text{-}BBr_2$

Zu einer Lösung von 4.2 g Hydrazobenzol (22.9 mmol) in 20 ml Toluol tropfte man bei -40°C 14.7 ml einer 1.55 M n-Butyllithiumlösung, ließ auf Raumtemperatur kommen und rührte 3 h bei 60°C. Das in einer Gasbürette aufgefangene Butan verdrängte 700 cm^3 Wasser (28 mmol). Sodann kühlte man erneut auf -40°C und gab 7.14 g $tmp\text{-}BBr_2$ (22.9 mmol) in 15 ml Hexan aus einem Tropftrichter zu. Nach zweitägigem Rückflußkochen hatte keine Reaktion stattgefunden. Ein ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte bei 27.0 ppm ($h_{1/2}$ = 60 Hz) nur die Ausgangsverbindung.

Experimenteller Teil zu Kapitel 3

Versuch 3.1

Darstellung von Bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-chlor-boryl)-^{t}butylamin, 3.1.

Zu 30 ml einer 0.5 M Lösung von ^{t}Butylimino-tetramethylpiperidinoboran (15 mmol) in Pentan wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 3.33 g Tetramethylpiperidinodichlorboran (15 mmol) in 20 ml Pentan getropft und anschließend noch 3 h gerührt.
Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte vollständigen Umsatz an (δ^{11}B = 31.2 ppm, tmp-BCl_2: δ^{11}B = 33.0 ppm). Von der klaren Lösung wurden ca. 20 ml Pentan im Vakuum abkondensiert und diese Lösung zur Kristallisation in die Tiefkühlgestellt (-40°C). Am anderen Tag wurden nadelförmige Kristalle abgefrittet und aus Pentan umkristallisiert. Es konnten 6.0 g farblose Nadeln vom Schmp. 93°C isoliert werden.

$C_{22}H_{45}N_3B_2Cl_2$ (444.15)

ber:	C: 59.49	H: 10.21	N: 9.46
gef:	C: 59.08	H: 10.32	N: 10.01

Molmasse (massenspektroskopisch): 443

Versuch 3.2

Darstellung von Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-brom-boryl)-^{t}butylamin 3.2.

Wie bei Versuch 3.1 wurden 30 ml einer 0.5 M Pentan-Lösung (15 mmol) tmp-BN^{t}Bu unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur mit 4.67 g Tetramethylpiperidinodibromboran (15 mmol) in 20 ml Pentan gegeben und über Nach weitergerührt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte den Umsatz an ($\delta^{11}B$ = 29.3 ppm[2]; tmp-BBr_2 $\delta^{11}B$ = 26.5 ppm). Von der Reaktionslösung wurden ca 20 ml Pentan im Vakuum abgezogen und die konzentriete Lösung bei -40°C sich selbst überlassen. Nach 12 h wurden nadelförmige Kristalle aus der Lösung abgetrennt und aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 6.5 g (81%) 3.2, leicht gelblich gefärbte Kristalle, Schmp. 119 - 123°C.
Die Substanz war mit etwas dimerem Aminoiminoboran verunreinigt (N: ber: 7.88, gef: 8.66). $\delta^{11}B$ = 29.3 ppm.
$C_{22}H_{45}N_3B_2Br_3$ (533)

Versuch 3.3

Darstellung von 1,2-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-3-^{t}butyl-3-aza-1,2-diboririn, 3.3

Zu 1g K/NaLegierung (1.8 mmol Kalium) in 50 ml Hexan wurde bei Raumtemperatur unter kraftigem Rühren 4.0 g 3.1 gegeben und mit einem Heißluft-Handgebläse zum Sieden erhitzt. Die zunächst metallisch glänzende, in kleinen Kugeln vorliegende Legierung färbte sich an der Oberfläche langsam bläulich. Nach etwa 30 minutigem Sieden bildeten sich schwarze Flitter, danach lief die Umsetzung exotherm weiter; dennoch war zur Aufrechterhaltung der Reaktion von aussen weiter Wärme zuzuführen. Nach 45 Minuten war die Reaktion abgeklungen; man erhitzte noch 2 h unter Rückfluß. Der schwarzblaue Niederschlag (KCl, Na; 1.6 g) setzte sich ab; die überstehende Lösung war farblos. Nach Abfritten des Unlöslichen zog man 30 ml Hexan im Vakuum ab. Bei -78°C kristallisierten in drei Tagen 3.1 g (92%) 3.3 in farblosen Kristallen vom Schmp. 88°C.

Spektroskopische Daten siehe Tabelle 3.5 und 3.6.

Versuch 3.4

Kryoskopische Molmassebestimmung von 1,2-Bis(2,2,6,6tetrametylpiperidino)-3^{t}butyl-3-aza-1,2-diboririn 3.3

Zur Bestimmung der Molmasse wurde das gleiche Gerät wie in Versuch 2.12 benutzt. Die Messung fand unter den gleichen Bedingungen statt (Feuchtigkeitsausschluß, Schutzgasatmosphäre). Als Lösungsmittel kam Cyclohexan zur Anwendung.
Die Messung wurde zweimal durchgeführt; dabei verwendete man jeweils das zur Eichung eingesetzte Lösungsmittel. Das Ergebnis ist tabellarisch aufgeführt.

	Einwaage (g)	T°(C)	T (C)
Eichung		4.125	--
1.Bestimmung	0.3164	2.888	1.237
2.Bestimmung	0.2026	0.538	2.350
Gesamteinwaage	0.6090		

$$M_1 = 333.8$$
$$M_2 = 338.2$$
$$M_g = 343.1$$

$$\overline{M} = 338.4$$

Experimenteller Teil zu Kapitel 4

Versuch 4.1

Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diphenyl-diboran(4), 4.1.

Zu 10.8 g Bis(dimethylamino)dichlordiboran(4), 3.4 (60 mmol, 10 ml) in 50 ml Cyclohexan wurde bei Raumtemperatur in 1.5 h 60 ml einer 2.0 M Phenyllithiumlösung (120 mmol) in einem Ether/Benzol-Gemisch (3:7) getropft. Schon bald trat eine Trübung der Lösung durch ausfallendes Lithiumchlorid auf. Es wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt und 5 g Niederschlag von der bräunlichen Lösung abgefrittet. Schließlich wurde vom Filtrat der Ether bei 33 - 35°C und anschließend das Cyclohexan abdestilliert (45 - 60°C).

Das Rohprodukt bestand aus gelblichen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 94.5 - 99°C.

Zum Umkristallisieren eignete sich am besten ein Gemisch aus gleichen Teilen Toluol und Pentan. Das gereinigte Produkt kristallisierte in hellgelben, nadeligen Kristallen, Schmp. 95 - 99°C. Um die Verbindung vollständig farblos zu bekommen, sublimierte man sie bei 10^{-3} Torr/80°C (Ölbad) (Ausbeute: 6 g, 40%).

$C_{16}H_{22}N_2B_2$ (263.62)

ber: C:75.90 H: 9.84 N: 8.05

gef: C:75.45 H: 9.13 N: 8.05

Versuch 4.2

Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dimesityl-diboran(4), 4.2.

Zu 1.73 g Lithiumpulver (250 mmol) in 75 ml Ether und 75 ml Toluol wurden langsam 19.8 g Mesitylbromid (15 ml, 99.4 mmol) getropft. Bei einer Ölbadtemperatur von 65 - 70°C machte sich der Beginn der Reaktion durch eine Farbänderung bemerkbar: die braune Suspension wurde von ausfallendem Lithiummesityl silbergrau. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. (Ausbeute laut Literatur[74]: 44%).

Das Lithiummesityl wurde nicht isoliert, sondern sofort zu einer Lösung von 5.4 g Bis(dimethylamino)-dichlor-diboran(4) (5 ml, 30 mmol) in 50 ml Toluol innerhalb 1 h getropft. Diese Suspension enthielt noch überschüssiges Lithium und Lithiumbromid. Nachdem die Lithiumaryl-Lösung zugegeben war, rührte man über Nacht. Dann frittete man den Niederschlag ab (ca 9 g) und destillierte bei einem Druck von 100 Torr das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde aus Pentan umkristallisiert; Ausbeute: 5.5 g(55%) farblose Kristalle, Schmp. 120 - 123.5°C.

$C_{22}H_{34}N_2B_2$ (347.62)

ber: C:72.80 H: 8.40 N:10.61

gef: C:70.22 H: 8.66 N:10.22

Versuch 4.3

Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1-chlor-2-(^{t}butyltrimethylsilylamino)-diboran(4), 4.3.

Zu einer Lösung von 3.51 g 3.4 (3.25 ml, 19.5 mmol) in 25 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von 3.0 g LiN(^{t}BuSiMe$_3$) in 10 ml frisch getrocknetem Ether getropft. Sofort trat eine Trübung durch ausfallendes Lithiumchlorid auf. Anschließend wurde 4 Tage bei 60°C gehalten. Ein von der Reaktionslösung aufgenommenes Protonenspektrum zeigte den vollständigen Umsatz an.
Danach frittete man von ausgefallenem LiCl ab (0.88g) und destillierte das Lösungsmittel bei 100 Torr ab (Ether vorher abgezogen).
Der Rückstand wurde mittels einer 10cm-Vigreuxkolonne im HV destilliert. Das Produkt 4.3 siedet bei 65 - 70°C /4×10^{-3} Torr. Die Ausbeute betrug 1.6 g (29%). Die schlechte Ausbeute ist vermutlich auf Zersetzung während der Destillation zurückzuführen.
$C_{10}H_{30}N_3B_2Cl$(283.54) (N: ber: 14.51, gef: 15.43).

D) Zusammenfassung

Kapitel 1

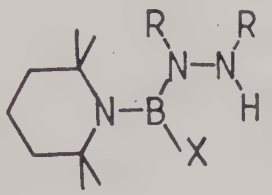
Die Haloborierung führt nicht nur zum (E)-Isomeren. Vielmehr bildet sich auch bei 1,2-substituierten Alkinen immer etwas (Z)-Produkt. Im Falle des 3-Hexins konnte unter geeigneten Bedingungen die Reaktion mit BBr_3 und $MeBBr_2$ so geführt werden, daß ausschließlich cis-Addition erfolgte.

Das Bromoborierungsgleichgewicht von BBr_3 bzw. $MeBBr_2$ mit 3-Hexin liegt bei Raumtemperatur ganz auf der Seite des Produkts. Die Reaktion von Tolan mit BBr_3 läuft hingegen nur unvollständig ab. Die Gleichgewichtskonstante wurde ermittelt.

Das $Br(Et)C{=}C(Et)BBr_2$ 1.6 kann in $Br(Et)C{=}C(Et)B(Br)NPh_2$ 1.7b überführt werden, das mit Lithiumpulver in guter Ausbeute das Borirен 1.9 liefert. Im Gegensatz zu anderen Darstellungsmethoden für Borirene ist obige Vorstufe leicht zugänglich. Borirene sind mit dem Cyclopropenylium-Kation vergleichbar und nach P. R von Schleyer[32] als 2π-Heteroaromaten zu bezeichnen.

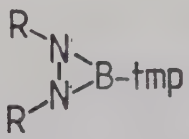
Kapitel 2

Von den Vorstufen A der Diazaboracyclopropane wurden ausgehend von $tmpBX_2$ duch nukleophile Substitution mit LiN(R)N(R)H die Hydrazinoborane mit R = ^{i}Pr, und X = F, Cl, Br. Für R = ^{t}Bu ist aus sterischen Gründen nur das Fluorid darzustellen.



A

Für R = Me dominiert bereits die HX-Eliminierung aus A.
Aus den Verbindungen A (R = ^{i}Pr, ^{t}Bu) spalten Basen HX unter Bildung von B ab. Die Ringstickstoffatome von B sind pyramidal; für die Inversion an den N-Atomen wurde eine Inversionsbarriere von 59.8 bzw >70 kJ/Mol bestimmt.



B

Die ^{11}B-Werte legen einen hohen BN-π-Doppelbindungscharakter für die Bindung zur Tetramethylpiperidino-Gruppe nahe.

Kapitel 3

Die Addition von Tetramethylpiperidinodichlorboran an Tetramethylpiperidino-^{t}butylamin liefert das Bis(tetramethylpiperidino)chlorboran 3.1, das man zu 1-^{t}Butyl-2,3-bis(tetrametylpiperidino)-1,2,3-azadiboririn 3.3 enthalogenieren kann. Das neue Heterocyclische System kann als 2π-Elektronensystem aufgefasst werden; bestes Indiz bildet das ^{13}C-NMR-Spektrum, auf eine sehr schwache exocycsische BN-π-Bindung verweist.

Kapitel 4

Die Bis(dimethylamino)-diaryl-diboran(4)-Derivate mit Aryl = Phenyl und Aryl = Mesityl wurden synthetisiert und spektroskopisch vermessen. Dabei wird eine starke BN-π-Wechselwirkung, aber kein Elektronenabzug aus den aromatischen Ringen beobachtet. Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum läßt sich folgern, daß eher Elektronendichte in den Phenyl-Substituenten gebracht wird.

Ferner wurde die Darstellung von 1,2-Bis(dimethylmino)-1-chlor-2-(^{t}butyltrimethylsilylamin)diboran(4) beschrieben. Die Verbindung wurde spektroskopisch untersucht. Aus den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten kann man entnehmen, daß die BN-Bindung der zum (Trimethylsilyl)^{t}butylaminorest geminale stehenden Me_2N-Gruppe aus sterischen Gründen bei Raumtemperatur in ihrer freien Drehbarkeit beeintrachtigt ist.

Literatur und Bemerkungen zur Einleitung und zum Kapitel 1

1) a) A.Stock und E.Pohland; Chem.Ber. 59, 2215 (1926)
   b) H.Steinberg und R.J.Brotherton; Organoboron Chem. Vol.2, J.Wiley and sons, New York, 1966
   c) K.Niedenzu und J.W.Dawson, Boron Nitrogen Chem., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966

2) a) P.L.Timms; J.Am.Chem.Soc. 90, 4585 (1968)
   b) P.L.Timms; Acc.Chem.Res. 6, 118 (1973)
   c) G.E.Herberich und B.Hessner; J.Organomet.Chem. 161, C36 (1978)

3) a) H.Regnet und H.Nöth; Z.Naturforsch. 18b, 1138 (1963)
   b) D.Nölle, Dissertation, Universität München, 1975
   c) W.Winterstein, Dissertation, Universität München, 1977

4) a) W.Nelson; Diss.Abstr. B59, 4578 (1969)
   b) H.Pommerening, Dissertation, Universität München, 1980

5) a) P.Paetzold, A.Richter, T.Thijssen und S.Würtenberg; Chem.Ber. 112, 3811 (1975)
   b) P.Paetzold, A.Richter, G.Schmid, R.Boese, B.Schrader, D.Bongeard U.Pfeiffer, R.Gleiter und W.Schäfer; Chem.Ber. 117, 1089 (1984)
   c) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984

6) M.Hildenbrand, H.Pritzkow, U.Zenneck und W.Siebert, Angew.Chem. 96, 371 (1984); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 23, (1984) Nr.5

7) A.Berndt und C.Pues; Angew.Chem. 96, 306 (1984); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 23, (1984) 313

8) C.Habben und A.Meller; Chem.Ber. 117, 2531 (1984)

9) M.F.Lappert, F.Joy und B.Prokai; J.Organomet.Chem. 5, 506 (1966)

10) J.Eisch und L.Gonsier; J.Organomet.Chem. 8, 53 (1966)

11) B.Pachalay und R.West; Angew.Chem. 96, 443 (1984); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 23, (1984)

12) a) S.M.van der Kerk, J.Boersma und G.J.M.van der Kerk; Tetrahedron Lett. 4765, (1976)

12) b) S.M.van der Kerk, J.C.Roos-Venekamp, A.J.M.van Beijen und G.J.M. van der Kerk; Polyhedr. 12, 1337 (1983)
c) S.M.van der Kerk, P.H.M.Budzelaar, A.L.M.van Eekeren und G.J.M. van der Kerk; Polyhedr. 13. 271 (1984)

13) M.F.Lappert und B.Prokai; J.Organomet.Chem. 1, 384 (1964)

14) R.J.Binnewirtz, H.Klingenberger, R.Welte und P.Paetzold; Chem.Ber. 116, 1271 (1983)

15) J.R.Blackborrow; J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, 1989, 1973

16) H.Bock; Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd.34, Borverbindungen Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1978, S.127

17) B.Wrackmeyer und H.Nöth; Chem.Ber. 109, 1075 (1976)

18) P.Fritz, K.Niedenzu und J.W.Dawson; Inorg.Chem. 3, 626 (1964)

19) H.Nöth und W.Storch; Synth.Inorg.Met.Chem. 384, 26 (1971)

20) G.Schmidt; Chem.Ber. 103, 528 (1979)

21) a) H.Günther; "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
b) M.Hesse, H.Meier und B.Zeeh; "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984

22) R.Knorr und T.v.Roman; Angew.Chem. 96, 249 (1984); Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 23, (1984)

23) J.A.Campbell; Allgemeine Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, S.362

24) a) H.Günzler und M.Böck; "IR-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1983
b) D.H.Williams und H.Fleming; "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979
c) H.Staude; "Photochemie", Bibliographisches Institut, Mannheim, 1962

25) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd 13/1, S.144; 4.Auflage, Herausgeber E.Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970

26) F.Dirschl, Diplomarbeit, Universität München, 1981

27) a) E.Hückel; Z.Physik 70, 204 (1931)
b) E.Hückel; Z.Physik 76, 628 (1932)

28) S.Kerschl, Diplomarbeit, Universität München, 1983

29) H.Nöth und B.Wrackmeyer; "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", in: NMR - Basic Principles and Progress, Vol.14, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1978

30) J.B.Stothers; "Carbon-13 Spectroscopy" in: "Organic Chemistry", Vol.24, Academic Press, New York London, 1972

31) H.O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun; "^{13}C-NMR Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984

32) K.Krogh-Jespersen, D.Cremer, J.D.Dill, J.A.Pople und R.R.V.Schleyer; J.Am.Chem.Soc. 103, 2589 (1983)

Literatur und Bemerkungen zu Kapitel 2

33) D.Nölle und H.Nöth; Chem.Ber. 111, 469 (1975)

34) T.Täger, Dissertation, Universität München, 1977

35) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984

36) N.Wiberg und F.Raschig; J.Organomet.Chem. 10, 15 (1967)

37) R.Staudigl, Dissertation, Universität München, 1981

38) H.Nöth und H.Vahrenkamp; Chem.Ber. 99, 2757 (1966)

39) M.F.Lappert, M.K.Majumdar und D.W.Aubrey; J.Chem.Soc. 4088, 1962

40) L.J.Bellamie; "Ultrarot Spektren und Chemische Konstitution", Dr.D.Steinkopff, Darmstadt, 1955

41) G.B.B.M.Sutherland und D.M.Simpson; J.Chem.Phys. 15, 153 (1947)

42) a) H.Nöth in Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Auflage, Bd 23, S.197, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975
b) W.Winterstein, Dissertation, Universität München, 1977

43) K.Anton, Dissertation, Universität München, 1982

44) a) der Temperaturmeßfehler liegt bei etwa ± 5°C
b) der $G^{\#}$-Wert ist temperaturabhängig. Man muß annehmen, daß $S^{\#} = 0$, wenn Barrieren mit unterschiedlicher T_c diskutiert und verglichen werden sollen. Exakter wäre die Berechnung mit Hilfe der Linienformanalyse.

45) a) R.K.Harris; "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman Books Ltd., London, 1983
b) R.S.Drago; "Physical Methods in Chemistry", Philadelphia, London, Toronto, 1977

46) F.G.Greene, J.C.Stowell und W.R.Bergmark; J.Org.Chem. 34, 2254 (1969)

47) a) A.Mannschreck und W.Seitz; Angew.Chem. 81, 224 (1969)
b) A.Mannschreck, R.Radeglia, E.Gründemann und R.Ohne; Chem.Ber. 100, 177 (1967)

48) Die Trennung gelang mit sterisch anspruchsvollen Resten am ringinternen Kohlenstoffatom (Methyl- und Benzyl-Gruppe); näheres siehe Lit. 19a).

49) M.Baudler und A.Marx; Z.Anorg.Allg.Chem. 474, 18 (1981)

50) M.Fehêr, R.Fröhlich und K.F.Tebbe; Z.Anorg.Allg.Chem. 474, 31 (1981)

51) H.-U.Wagner, Institut für Organische Chemie, STO-3G-Rechnungen, in Vorbereitung

52) a) $a_{(NBN)} = 2\text{xarcsin}(1/2(NN)/(BN))$
b) $a_{(BNN)} = 2\text{xarcsin}(1/2(NN)/(BN))$

53) R.C.Weast; "Handbook of Chemistry and Physics", CRC-Press, 1982 ($D°_{298}$ (kJ/mol): BN = 389 ± 21; BP = 346 ± 16.7)

54) H.Nöth; Chem.Ber. 104, 558 (1971)

55) B.Rasthofer, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung

56) W.Ruske; "Einführung in die Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1968

57) Küster-Thiel-Fischbeck; "Logarithmische Rechentafeln", 100.Aufl. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1969

58) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4.Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Literatur und Bemerkungen zu Kapitel 3

59) a) H.Nöth und W.Meister; Chem.Ber. 94, 509 (1961)
b) R.J.Brotherton, A.C.McCloskey, C.L.Petterson und H.Steinberg; J.Am.Chem.Soc. 82, 6242 (1960)

60) H.Pommerening, Dissertation, Universität München, 1979

61) R.Köster, G.Benedikt, H.W.Schrötter, Angew.Chem. 76, 5650 (1964)

62) H.Nöth und S.Weber; Z.Naturforsch. 38b, 1460 (1983)

63) H.Nöth; Z.Naturforsch. 16b, 618 (1961)

64) H.Nöth und H.Vahrenkamp; J.Organomet.Chem. 16, 357 (1969)

65) Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie , Erg.-Bd. 22, Borverbindungen 4, 8.Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975

66) K.Barlos, Dissertation, Universität München, 1977

67) B.R.Craigg, W.J.Layton und K.Niedenzu; J.Organomet.Chem. 132, 29 (1977)

68) N.M.D.Brown, F.Davidson, R.McMullan und J.W.Wilson; J.Organomet.Chem. 193, 271 (1980)

69) N.M.D.Brown, F.Davidson und J.W.Wilson; J.Organomet.Chem. 193, 133 (1980)

Literatur zu Kapitel 4

70) H.Nöth und P.Fritz; Z.Anorg.Allg.Chem. 324, 129 (1963)

71) R.J.Brotherton, M.M.Manasevit und A.L.McCloskey; Inorg.Chem. 1, 749 (1962)

72) K.N.Scott, Thesis, University of Florida, 1966, zit. in Lit.29).

73) H.Nöth, H.Schick und W.Meister; J.Organomet.Chem. 1, 401 (1964)

74) G.Bähr und R.Gelins; Chem.Ber. 91, 818 (1958)

75) H.Nöth und H.Vahrenkamp; Chem.Ber. 99, 1049 (1966)

76) H.Prigge, Dissertation, Universität München, 1983

77) H.Nöth und B.Wrackmeyer; Chem.Ber. 106, 1145 (1973)

78) "Organikum", VEB - Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15.Aufl., Berlin, 1977

Dank

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für die stete Bereitschaft zur Zusammenarbeit und für uneigennützige Hilfe aussprechen.

Insbesondere gilt mein Dank Frau Dr.H.Prigge, Frl.Dr.A.Sebald, Herrn Dr.W.Storch und Herrn Dr.B.Wrackmeyer und all denen, die immer ein offenes Ohr, aufrichtige Kritik und weisen Rat für wissenschaftliche und ein offenes Herz für menschliche Belange hatten.

Auch den "fleißigen Händen" der analytischen und spektroskopischen Abteilung sei für ihre Mühe und meist prompte Erledigung der Untersuchungen gedankt.

In diesem Zusammenhang sehe ich mich besonders den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises zu Dank verpflichtet, die ihre eigene Arbeitszeit für das Messen meiner Proben aufgebracht haben.

Für die sorgfältig in ihrer Freizeit angefertigten Formeln und Zeichnungen bedanke ich mich recht herzlich bei Frau R.Wagner und für stets sofortige und zuverlässige Erfüllung der "glastechnischen" Wünsche bei Herrn Lenke.

Im Rahmen ihres Forschungspraktikums unterstätzten mich Frl.S. Kögler und die Herren M.Uhl, W.Rattay, M.Schweiger und U.Heywang, denen ich für ihr Engagement meinen Dank ausspreche.

Mein DAnk gebührt vor allem Herrn W.Wagner, der während seiner Zulassungsarbeit und über diese hinaus durch viel Fleiß und Geschick großen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit hat.

Zum Schluß danke ich all denen, die mir - wie auch immer- im Rahmen meiner Praktikumsbetreuung Anregung verschafft und Arbeit abgenommen haben.

Lebenslauf

Franz Josef Dirschl

geboren am 1.Februar 1954 in München.
Eltern Johann Dirschl und Maria Dirschl, geb. Haindl

September 1960 - Juli 1966	Volksschule an der Weilerstraße
September 1966 - Juli 1970	Fridtjof-Nansen-Realschule München, Abschluß mittlere Reife
September 1970 - Juli 1971	Obergangsklasse an der Fridtjof-Nansen Realschule München
September 1971 - Mai 1974	Dante-Gymnasium München, Abschluß Abitur
Juli 1974 - Juni 1976	Wehrdienst
November 1976	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1979	Diplomchemiker-Vorprüfung
Oktober 1980	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Dezember 1980 - September 1981	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Nöth
Oktober 1981 - Juli 1984	Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Nöth
seit 1.April 1982	vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München